后生地球化学

〔苏〕A.И.彼列尔曼 著



科学出版社

后生地球化学

〔苏〕 А. И. 彼列尔曼著

龚子同 徐 琪 刘良梧
刘多森 戴昌达 译

科 学 出 版 社

1975

内 容 简 介

本书内容可分成三部分：第一部分着重叙述与后生地球化学有关的物理化学原理；第二部分介绍表生带自然体的地球化学类型以及表生带中各种后生地球化学过程；第三部分介绍地球化学垒的概念以及后生过程在地质历史中的发展。

本书可供生物地球化学工作者、土壤工作者、地理工作者和有关高等院校师生参考。

А. И. Перельман

ГЕОХИМИЯ ЭПИГЕНЕТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

(Зона Гипергенеза)

Издательство Недра

Москва 1965

后生地球化学

[苏] А. И. 彼列尔曼 著

龚子同 徐 琪 刘良梧 刘多森 戴昌达 译

科 学 出 版 社 出 版
北京朝阳门内大街137号

保定市印刷一厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1975年5月第 一 版 开本：787×1092 1/32
1975年5月第一次印刷 印张：9 11/16 插页：3
印数：0001—3,520 字数：220,000

统一书号：13031 · 112
本社书号：226 · 13—12

定价： 1.05 元

译者的话

后生地球化学是一门年青的地球化学分支，它运用近代物理化学的成就，研究和阐明地壳表层的各种后生过程，对于了解地壳表层化学元素的迁移和累积规律、外成矿床的形成以及选择找矿方法等，都有一定的指导意义；对于土壤学、地理学和地质学的研究，也有一定的参考价值。

近年来，后生地球化学这门学科有了较迅速的发展。遵照伟大领袖毛主席关于"洋为中用"的教导，我们翻译了《后生地球化学》这本书，供有关专业工作者参考。

在翻译过程中，我们对原著中的某些欠缺和错误进行了注释或更正。

由于时间匆促，加之我们水平有限，错误在所难免，敬请读者批评指正。

目　录

引　言

地壳表层可称为**表生带**，其中化学元素的迁移是在低温低压下进行的。该层的厚度由岩石圈算起，有的地方可达到几千米，其下部即为变质岩带，再下为岩浆带。A. E. Ферсман (1934) 建议用**表生作用**这一术语。土壤形成作用、风化作用、沉积形成作用、地下水的地球化学作用及其它的地表过程都属于**表生作用**。本书中所使用的就是这一广义的术语。因此，表生过程与高温高压下地壳深处进行的内成作用是对立的[1)]。

进入地表的太阳能源决定了表生过程的巨大多样性、复杂性、不均衡性以及自由能的富集。因此，尽管是在低温低压条件下，但表生带化学元素的迁移却是非常强烈的；一些在内成条件下[2)]尚未了解的物质在表生带中得到了高度的分异，个别元素得到了大量的富集。

在表生带中进行着喷出岩、变质岩与沉积岩的各种变化过程，并随之与周围环境进行物质交换。这些变化不是由成岩之前过程所决定的，也不是岩浆的沉积、成岩与结晶作用等过程不可避免的继续。对岩浆岩的关系来说是次生的，累加

1) 表生作用、表生过程这一名词在文献中有不同含义。例如，表生作用仅作为风化作用的同义词。与 A. E. Ферсман、A. A. Сауков 等地球化学家的观点一致，我们采用的这一术语就是指上述含义。

2) 在表生带中，大家知道有由二、三个主要元素组成的岩石、矿物与气体的大量积聚；纯石灰岩($CaCO_3$)、食盐矿 ($NaCl$)、硬石膏 ($CaSO_4$)、甲烷等就是这样的。

的。这些过程我们称之为后生的(**后生作用**)[1]。

矿床周围次生扩散晕的形成与这种过程有关系。很多地球找矿方法就是以这种研究为依据的。一系列外成矿床的形成归因于元素的后生累积。铀矿、铜砂矿与硫矿床便是由此决定的。这种过程在很大程度上也决定了地表地下水化学组成与土壤形成以及用某些岩石作建筑物与建筑材料基础的可能性。

后生作用的研究是很不平衡的。如果说成土作用、风化作用早已较全面地进行了研究的话，那么地下水的地球化学活动则很少了解。这一领域中的某些现象，例如后生的潜育作用只在近年来才引起人们的注意。

在本书中从地球化学的观点研究了后生过程，其理论基础是克拉克学说、地壳中化学元素的迁移规律和生物地球化学、景观地球化学与水文地球化学。

具有高度化学活性的地表与地下水是岩石后生变化的最重要因素。但是天然水既不是惰性体，也不是实验室中的水溶液。正如Вернадский首次提出的，这是一个特殊的生物惰性体，其化学组成的形成与生物活动有关系。因此，岩石的后生变化不仅是机械的物理的与化学的现象，而且也是复杂的生物过程。

在具体情况下，表生带的不同过程是共同起作用的，这些过程彼此联系，互相制约。这些过程是属于生物的(生物地球化学的)、物理和化学的现象。但是，为了认识其相互影响有

1) 在成矿学说中，很多地球化学家与地质学家对后生作用、后生过程的理解是有分歧的。在地质文献中，后生过程属另一个过程的范畴。在很多岩石学家的著作中，把后生作用理解为沉积岩变化的一个阶段，主要是变质作用。因此，后生作用同表生作用一样，是以不同理解使用着。我们强调这种情况，并认为地质学家的权威中心应注意在地质学名词方面的这一混乱情况，并应作相应的介绍。

必要单独地研究每一个过程，也有必要把表生迁移作用划分成类型。

物质运动的形式是我们这种分类的基础。原子的迁移就与此有关。可以分出三个主要的表生迁移类型（А. И. Перельман,1961）：

1．生物迁移作用。

2．物理化学与化学迁移作用(物理-化学)：

a. 水迁移作用；

b. 空气迁移作用。

3．机械迁移作用：

a. 水的机械迁移作用；

b. 空气的机械迁移作用；

c. 重力的机械迁移作用。

表生带的化学反应与化学家在实验室中惯于与之打交道的那些过程有很多不同。非实验反应所特有的因素在自然界被提到首位。在决定表生作用特点的诸因素中，我们首先分出了生物的地球化学活动(活的物质)与元素在地面上分布的不均匀性(与克拉克值不同)。关于这些因素对原子迁移作用的巨大影响的概念是这一研究工作中的主要课题之一。

第一章　生命物质的地球化学作用
（生物迁移-生物作用）

В. И. Вернадский 第一个证明：活有机体是表生带化学元素迁移的最为重要的动因。在地球化学领域中，重要的不是研究各别的有机体（这是生物学中着重研究的），而是研究活有机体的总和、总体及其对周围环境影响的结果。В. И. Вернадский 称这种活有机体的总和为**生命物质**。它可以指整个陆地（或整个地球）的生命物质，也可以指有限范围内——如自然带、景观、沉积岩系等生命物质。地球上生命物质的总量要比岩体少许多倍。但是这些生命物质经常由地壳

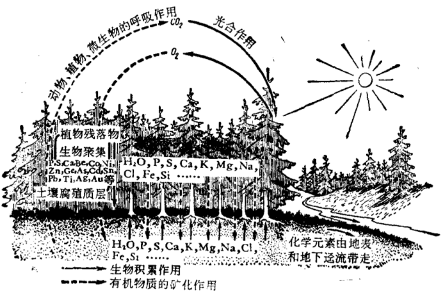


图 1　景观中元素的生物循环

的无机体所形成，并重新分解，由此而释放出[illegible]子。

在地壳中进行着原子的、由有机质的形成和分解组成的生物循环(图 1)。这种循环决定了各种表生过程的地球化学特点。

生命物质的形成

由周围环境中的无机化合物形成的生命物质，主要是绿色植物生命活动的结果。绿色植物将二氧化碳、水、矿质盐类合成有机物质。这种光合作用通常以下列简化了的反应式表示：

$$6CO_2 + 6\,H_2O + 674\text{卡} \xrightarrow[\text{叶绿素}]{\text{阳光}} C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

植物从空气(大气或土壤) 中吸收 6 个分子的 CO_2，由土壤或水体中吸收 6 个分子的水，在叶绿素的作用下，从太阳光中吸收了674卡的热量，就形成了有机化合物——碳水化合物等。借光合作用，还能产生其它更复杂的有机化合物，如蛋白质等。植物还从土壤和水中吸收钙、镁、钾、铁及其它元素，用来合成复杂的有机化合物。其结果，就在地球表面和海洋表层聚积了大量的有机能和 C、H、N 原子以及其它“含能元素”。

上述过程被称为无机化合物(H_2O、CO_2 和无机盐)的**生物聚积**。

包含在复杂有机化合物成分中的元素是地壳中化学元素存在的特殊形态。

动物、某些植物(如真菌)及大部分微生物，不能从矿物合成有机化合物，而是利用植物的蛋白质、脂肪、碳水化合物及其它物质，构成自己机体的器官和组织，产生新的蛋白质、脂肪、碳水化合物等。这样，就创造了大量形形色色的生命物质。而其本源则都是光合作用。

已有的微生物，是借助于化学反应的能量（如硫、铁的氧化），而不需太阳光能参与将矿物质合成有机化合物。这种被称为“化学合成作用”的过程便导致了表生带生命物质（微生物体）的形成。然而它在整个有机化合物的聚积平衡中的作用是微不足道的。

地壳的全部化学元素都是通过活的有机体。对于某些元素来说，这种存在形态是很有特色的。这些元素（如碳、氮、部分硫、钾、磷）的大部分原子经常处于复杂的有机化合物的组成中。

有机体基本上是由形成气态的（O_2、N_2、CO_2）或形成可溶性化合物（$Ca(HCO_3)_2$、NaCl、KCl 等）的化学元素所构成。在全部有机体中，氧最多，其次是 C、H、Ca、K、N、Si、P、Mg、S、Na、Cl、Fe。

根据活有机体中的含量通常将全部化学元素划分为大量元素、微量和超微量元素。

活有机体的平均组成分

（根据 А. П. Виноградов 1954 年资料）

大 量 元 素（$n\times10—10^{-2}$）

O——70	N——0.3	S——0.05
C——18	Si——0.2	Na——0.02
H——10.5	Mg——0.04	Cl——0.02
Ca——0.5	P——0.07	Fe——0.01
K——0.3		

微 量 元 素（$n\times10^{-3}—10^{-5}$）

Al——5×10^{-3}	Zn——5×10^{-4}	Pb——5×10^{-5}
Ba——3×10^{-3}	Rb——5×10^{-4}	Sn——5×10^{-5}
Sr——2×10^{-3}	Cu——2×10^{-4}	As——3×10^{-5}
Mn——1×10^{-3}	V——$n\times10^{-4}$	Co——2×10^{-5}
B——1×10^{-3}	Cr——$n\times10^{-4}$	Li——1×10^{-5}

La——$n\times10^{-3}$	Br——1.5×10^{-4}	Mo——1×10^{-5}
Ti——8×10^{-4}	Ge——$n\times10^{-4}$	Y——1×10^{-5}
F——5×10^{-4}	Ni——5×10^{-5}	Cs——接近 1×10^{-5}

超微量元素（$<10^{-5}$）

Se——$<10^{-6}$	Hg——$n\times10^{-7}$
U——$<10^{-6}$	Ra——$n\times10^{-12}$

为了解决一系列的地球化学问题，了解有机体的灰分组成是非常重要的，因为被植物从岩石圈中吸收来的正是这些灰分元素，而在植物死亡后，这些元素又进入岩石圈和水圈中。

从表1可以看出，许多元素在灰分中的含量与其在地壳中的平均含量有相当大的不同。植物能够选择吸收并把某些元素集积于灰分中。植物的这种能力以**生物吸收系数**（A_x）来表示。这一系数说明元素 x 在植物（或某种植物）灰分中的含量，比之它在全部岩石圈（或生长该种植物的土壤、岩石）中的含量要大多少倍。分析 A_x 值，可构成专门的元素生物吸收序列（表2）。

表1中的材料说明活有机体灰分平均化学组成分以及相应的 A_x 平均值的资料。这些数值可能在数十、数百、甚或数千倍的幅度内摆动。那些能在自己肌体内选择集积这些或那些元素的所谓**"生物富集者"**引起我们巨大的兴趣。

例如，众所周知，有多种陆上的和海生的动物——如软体动物、珊瑚、牡蛎、有孔虫等具有石灰质骨骼，是 $CaCO_3$ 的富集者。这些动物死亡后，其骨骼部分形成石灰沉淀，进而形成湖泊或海洋石灰岩层。

硅的富集者——海绵、放射虫、硅藻等也是有一定代表性的。由于它们活动的结果，就在陆地上（在湖泊中）和海洋中造成二氧化硅的大量聚积，形成硅藻土、硅藻岩及其它岩石。

某些微生物能在自己的机体中富集铁和锰。已查明下列

表 1 大陆活有机体灰分的平均组成分和生物吸收系数[1)]

化学元素	岩石圈的克拉克值*	地面植物灰分的平均组成分	生物吸收系数
Ca	3.60	$n\times10(n<2)$	n
K	2.50	$n\times10(n<3)$	n
Si	29.5	n	$0.n$
Mg	1.87	$n(n<5)$	n
P	0.093	$n(n<5)$	$n\times10—n\times100$
S	0.047	$n(n<5)$	$n\times10—n\times100$
Na	2.50	n	n
C	0.017	$n(n<5)$	$n\times10—n\times100$
Fe	4.65	$0.n—n(n<2)$	$0.n—0.0n$
Al	8.05	$0.0n$	$0.0n$
Ba	0.065	$0.0n—0.n$	$0.n—n$
Sr	0.034	$0.0n—0.n$	n
Mn	0.10	$\sim1\times10^{-2}$	$0.n$
B	1.2×10^{-3}	$0.0n—0.00n$	$n—n\times10$
La	2.9×10^{-3}	$n\times10^{-2}—n\times10^{-3}$	n
Ti	0.45	$0.0n$	$0.0n$
F	0.066	$0.0n$	$0.n—n$
Zn	0.0083	$\sim1\times10^{-2}$	n
Rb	0.015	$0.01—0.00n$	$0.n—0.0n$
Cu	0.0047	$\sim5\times10^{-3}$	$0.n$
V	0.009	$\sim5\times10^{-4}$	$0.0n$
Cr	0.0083	$\sim5\times10^{-4}$	$0.0n$
Cd	1.3×10^{-5}	$n\times10^{-4}$	n
Ge	1.4×10^{-4}	$n\times10^{-3}$	$0.n—n$
Ni	0.0058	$\sim1\times10^{-4}$	$0.n$
Pb	1.6×10^{-3}	$\sim1\times10^{-4}$	$0.n$
Sn	2.5×10^{-4}	$n\times10^{-4}$	$0.0n—0.n$
As	1.7×10^{-4}	5×10^{-4}	$n—0.n$
Co	0.0018	$\sim4\times10^{-4}$	$0.n$
Li	3.2×10^{-3}	$n\times10^{-4}—n\times10^{-3}$	$0.n$
Mo	1.1×10^{-4}	$n\times10^{-4}—n\times10^{-3}$	n
Y	2.9×10^{-3}	$n\times10^{-4}—n\times10^{-3}$	$0.n$

续表 1

化学元素	岩石圈的克拉克值*	地面植物灰分的平均组成分	生物吸收系数
Cs	3.7×10^{-4}	$n\times10^{-4}$	$0.n$
Se	5×10^{-6}	$n\times10^{-5}$	$<n$?
U	2.5×10^{-4}	$n\times10^{-5}$	$0.0n$
Hg	8.3×10^{-6}	$n\times10^{-6}$—$n\times10^{-5}$	$0.n$—n
Ra	1×10^{-10}	$n\times10^{-11}$—$n\times10^{-10}$	$0.n$—n
Sc	1×10^{-3}	$n\times10^{-6}$	$0.00n$
Zr	0.017	$n\times10^{-4}$—$n\times10^{-3}$	$0.0n$

1) 计算灰分的平均组成分时，应用了生命物质的平均化学组成与直接测定的植物灰分中的元素含量（А. П. Виноградов、В. А. Ковда、Д. П. Малюга、А. Л. Ковалевский、Б. Ф. Мицкевич、Н. П. Ремезов 等）。

* 克拉克值意指该元素在整个岩石圈中的平均含量百分比——译者。

元素都能为生物所富集：H、Li、Be、B、C、N、O、Na、Mg、Al、Si、P、S、Cl、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ge (?)、Se、Sr、Mo、Ag、I、Au、Pb、Ra、U。

在同一种景观中的同一种土壤上，不同种的植物有不同的组成。例如，禾本科植物经常比豆科草本植物含有较多的二氧化硅，而后者则含钙较多。分析了单个种的草本和木本植物便可确定，在一种植物中锰含量增高；在另一种中锶含量增多；而在第三种中则锌含量较高，等等。生命体的化学成分是在长期演化过程中形成的，这是比动植物的外部形态或生理特性还重要的种的特征(Виноградов，1932)。因此，该种生命体在任何条件下都有它固有的化学成分。例如，缺钙土壤上的豆科草本植物，其灰分中仍将含有大量的钙；还有所谓喜"铜的"或"锰的"生命体，能从贫瘠食料中吸收这些元素，等等。但是，该景观、水域、含水层的地球化学条件对有机体也会发生影响，在某种程度上改变它们的化学组成。例如，在矿

表 2 元素生物吸收序列

		生物吸收系数					
		$100\times n$	$10\times n$	n	$0.n$	$0.0n$	$0.00n$
生物集积的元素	强烈的	P、S、Cl					
	强度的		Ca、K、Mg、Na、Sr、B、Zn、As、Mo、F				
生物摄取的元素	中度的			Si、Fe、Ba、Rb、Cu、Ge、Ni、Co、Li、Y、Cs、Ra、Se、Hg			
	弱度的					Al、Ti、V、Cr、Pb、Sn、U	
	极微的						Sc、Zr、Nb、Ta、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Hf、W

床地段，那里的土壤和水中富有多种金属，植物、动物被迫有次序地吸收多量的金属元素。结果，在动、植物的灰分中金属含量就提高了，而发生所谓“**生物地球化学扩散晕**”的现象。根据这种现象便建立了生物地球化学找矿的方法。同时，在一种有机体中观察到某些元素的富集，而在另一种有机体中这些元素则几乎没有。因此，在找矿时选择指示体(植物品种)具有重大意义。

不少地区出现这种或那种元素含量增高或降低（比之平均值）的现象。这些地区的有机体就以一定的方式（改变其大小，某些地方发生专门的疾病等等）反映周围环境的化学条件。这些地区被 А. П. Виноградов 称为“**生物地球化学省**”。

有机质的分解

如果在表生带只存在生物累积作用，那么将很快从空气中吸完全部 CO_2，而从土壤和水域中吸完全部无机盐。结果，将由于营养物质的缺乏而使生命终止。但这是不会发生的。因为在自然界中进行着完全相反的过程——有机质的矿化作用。在矿化过程中，富含能量的复杂有机质氧化成简单的无机化合物(CO_2、H_2O 和无机盐)，同时释放出包含在有机化合物中的能量。因此，在表生带进行着大量的工作。

矿化作用也在植物体中进行。当植物呼吸时，使有机化合物氧化。然而，光合作用造成的有机物质比呼吸时分解掉的有机物质多得多。所以总的来说，植物是有机物质和能量的积蓄者。动物作为矿化者起了巨大的作用。动物不能利用无机物创造有机物质，而只能在呼吸和其它生理过程中分解有机质。但是，微生物作为矿化者具有最基本的意义。它们分解动植物的尸体，将其矿化为 CO_2、H_2O 和无机盐。

微生物存在于空气、土壤、风化壳、湖泥、地表水和潜水中。在土壤和淤泥中特别多（在个别情况下达到一克中有几十亿之多)。其中有一些微生物需要吸收游离氧气(好气性细菌)，另一些微生物则生存于缺氧环境中(嫌气细菌)。所有的有机物质：蛋白质、脂肪、纤维素、几丁质、腐殖质等都能以某种速度被微生物所分解。

生物残体分解时，各化学元素的遭遇是不一的。例如，在土壤中，原包含在植物组成中的 C、H、O、N 形成 CO_2、H_2O、NH_3 及其它简单的无机化合物，还有一部分形成腐殖质——复杂的高分子有机质。当植物残体分解时，还释放出 SiO_2、Fe_2O_3、Al_2O_3。根据 Б.Б.Полынов 的推测，释放出的 SiO_2、

Fe_2O_3、Al_2O_3 进行相互作用而形成次生粘土矿物。土壤中具有生物起源的粘土并不比腐殖质少（Полынов,1956）。土壤中这种粘土形成的生物原理已被各种实际资料所证实，但还需进一步的论证。

如果生命物质的形成，仅仅发生在有阳光照射到能进行光合作用的地球表面上（或海洋的上层），那么，有机质的分解则能在岩石圈的深层进行。在具有水分和有机质的沉积岩和变质岩岩层（石油、煤炭、沥青质灰岩、碳质页岩等）创造了微生物活动的条件。石油矿区的水中，甚至在几千米深处还含有微生物。岩石圈的深层是微生物的地球化学作用的活跃带。在那里逐渐分解保存在岩石中的有机质。在这个过程中，既改变了岩石本身的成分，也改变了其中的水分和气体的成分。

当微生物分解地表或岩层中的死有机物质时，产生了二氧化碳、有机酸、硫氢化合物及其它化合物。地表水和潜水中富含了这些化合物，就具有高度的化学活性和分解多种岩石的能力。

某些地方，在一立方厘米的潜水中存在数百万细菌。其中已查明的有纤维分解菌、脱硫细菌、氧化甲烷菌、氧化氢细菌、氧化酚细菌、氧化萘细菌等等。

微生物活动的效果，从地质年代的观点看是巨大的。被它们消灭了极巨量的有机物质，其中还包括某些可燃性生物成岩矿床。微生物似乎起了清除岩石圈死生物残体的作用。

众所周知，有些细菌在自己的细胞中或周围富集了氢氧化铁（铁细菌）、硫（硫细菌）及其它元素。按照许多学者的见解，微生物在铁矿、锰矿和硫矿的形成中起了巨大的作用。

化学元素的生物循环

生物累积和矿化这对矛盾过程形成了原子的统一循环。

因此，生物迁移在表生带的全部环境中都发展着，但按照不同的方式进行。在景观和海洋的上层，由于光合作用的结果形成了生命物质。在这些环境中也进行着生命物质的矿化。但部分有机质矿化不完全，被保存在粘泥中，而后被保存在沉积岩中。

在海洋、湖泊淤泥和地下水中，不存在光合作用。但那里进行着细菌体形式的生命物质的形成，它不是依靠无机物质(CO_2等)，而是依靠死的有机质或其它生命体。与景观中不同，在这类环境中矿化作用超过生命物质的形成。从而消耗了表生带上部聚积起来的有机质。因此，原子的生物循环在元素迁移的全部环境中进行着，但其表现的强度和形态是不一样的。根据生物迁移的方向和强度，可划分为二类基本环境(图2)。

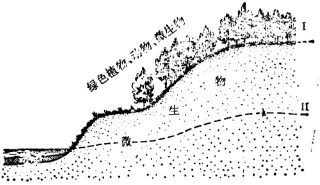


图 2 生物迁移的基本环境

I——生命物质的形成超过矿化，发展光合作用；

II——矿化显著超过生命物质的形成，不存在光合作用

1）在陆地景观和海洋上层，那里既进行着由无机化合物形成生命物质的过程，也发生着生命物质在矿化过程中的分解；

2）在风化壳、含水层和海洋深层，那里由于缺乏阳光，不可能进行光合作用。仅仅发展着主要是借助于微生物的活动而分解有机质的过程。确实，在这些过程中也形成新的生命物质（海洋中的深水鱼、微生物体），但这些生命物质不可能从无机化合物产生，而只能从其它生命体产生，故在生物循环的总平衡中是负的。因而，表生带的深层是聚积在地表的有机物质的分解区。

总之，如果说在表生带进行的物理过程（水的循环、地表的增温以及与此有关的空气运动等）为太阳能的直接作用所决定，那末，化学过程则具有较复杂的机制。

表生带中化学能的基本来源也是太阳能。但主要不是直接作用，而是通过原子的生物循环。这种能量在有机质的矿化过程中以完成化学功的形式释放出来。因此可以说，表生带的主要地球化学特点是由于原子生物循环的结果，亦即生物的总体和生活物质所造成的。这种地球化学原理首先为B. И. Вернадский所创立，之后，B. Б. Полынов具体应用于景观并发展了这一原理。

生物循环不完全是可逆的。循环的结果，表生带不能回到原来的状态。对于表生带来说，除了循环性以外，不断发展也是其特点。这种不断发展在很大程度上是由于循环的结果而实现的。例如，在泰加林带，由于生物循环的结果，在湖底聚积了腐殖煤，湖底逐步升高，湖盆为有机质所充塞，于是，湖泊就变成了沼泽。

生物循环从属于复杂的生物学规律，不可能完全用物理学和化学的规律来解释。元素的这样一些特征如原子、离子

的半径、原子价、极化、负电等等一样，不能决定在生物作用中元素的行为。

在生命物质中集积了化学性质明显不同的元素（N、Ca、S、K 等），而化学性质相近的元素（如 Na 和 K）在生物作用中的表现都是不相同的。

多数元素在有机化合物中形成共价键和其它非离子键，而在无机化合物中，其中多数为离子键。因此，Ca、Mg、K、Na 及其它金属元素的行为在生命物质中和生命物质之外是明显不同的。

生物作用结果产生的元素缔合中包含有典型的气体（N）、岩体（Si、K、Mg、Ca、Na 等）、有色金属矿体（Cu、Zn 等）、黑色金属矿体（Fe），也就是包含有化学性质明显不同的元素。这种缔合不可能仅仅以无机化合物的不同溶解度来解释。专门的生物化学规律性有重大意义。

元素的生物迁移有时和其化学性质毫无关连。例如，众所周知，在海岛上（智利和秘鲁沿岸），大量鸟巢的产物形成巨大的鸟粪层，即磷矿床。在这种情况下，磷素的迁移为鸟禽迁飞的生物学规律所决定，而不受其化学性质的制约。

地质历史中的生命物质

可以谈谈关于活有机体地球化学作用的各个方面。上面阐述了表生带具体地段——景观、含水层等生命物质的作用。当分析了全部地质时期的生命物质的作用之后，巨大的结果就显示出来了。

生命物质的地质作用的结果之一是大气成分的改变。在几十亿年中，植物实际上清除了大气中的二氧化碳，而使它富含氧气。大气中生物作用起源的氧气是光合作用的产物。在

地球上不知是否还有其它能分解出氧气的、而又如此广泛分布的反应。从大气中清除 CO_2，导致在岩石圈中富集了巨量石灰石、白云石、煤、石油等形态的碳。但沉积岩中的有机碳在地壳中是惰性体。它是微生物的食料。在微生物的生命活动过程中，使地下水富含二氧化碳、硫化氢及其它化合物，从而具有高度的化学活性。在地质历史过程中，在沉积层内保存着越来越巨量的有机质，所以地下水的地球化学作用就相应地增高。

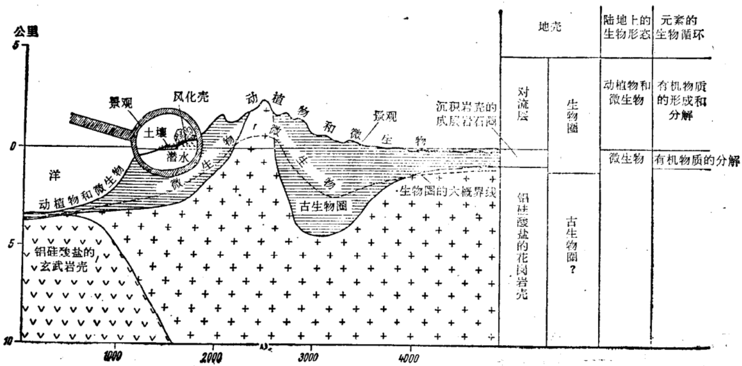
地表水化学组成的最重要部分(O_2、CO_2、HCO_3^-、Ca^{2+} 等)也取决于生命物质的作用。

由此，引出"**生物圈**"这个概念是必要的。这个概念还是Э. Зюс 提出的，但 В. И. Вернадский 给予详细的发挥和深刻的论证。

生物圈——有机体栖居的地壳层，那里生命物质的地质作用以不同的形式(植物、动物、微生物)出现。

生物圈中的地球化学过程，或者在有机体的直接参与下，或者在生命物质所制约的物理-化学环境中(O_2、CO_2、H_2S 等)进行着。因为在深层石油水中也含有微生物，所以在某些地段，生物圈伸展到岩石圈中的深度达几千米。只在火成岩地区，生物圈的厚度才相当小。

В. А. Покровский (1961)把生物圈的下限划在 +100°C 的等温线上。100°C是发展微生物的临界温度。根据他的资料，苏联欧洲部分这条界限位于：10,000—15,000米深处(在巴尔金和乌克兰地盾区)；3200—5500 米深处 (在地台区) 和1500—2000米深处(在年青的阿尔卑斯褶皱区)。由于海洋中全部深度都存在着活的有机体，所以全部水域包括具有淤泥水的海洋底部都应划进生物圈。最后，对流层也属于生物圈。因此，根据 В. И. Вернадский 的说法，生物圈这个地质外



公里
5
0
5
10
1000
2000
3000
4000
景观
风化壳
土壤
潜水
洋
动植物和微生物
铝硅酸盐的
玄武岩壳
动植物和微生物
微生物
景观
沉积岩壳的
成层岩石圈
生物圈的大概界线
古生物圈
地壳
陆地上的
生物形态
元素的
生物循环
对流层
生物圈
动植物和
微生物
有机物质
的形成和
分解
微生物
有机物质的分解
铝硅酸盐的花岗岩壳
古生物圈？

图 3　生物圈的结构

壳，包括了全部水域、岩石圈的一部分和大气圈的下部——对流层[1]（图3）。

从有关有机体的地质作用的学说和关于生物圈的概念中得出一个实际上有重要意义的结论。由于在地质历史过程中，活的有机体是进化的，生命物质的总量是增加的，岩体中死有机质的数量也是增加的，所以，必须承认，表生过程在地球历史的进化中应该是不可逆的。

在古生代，特别是寒武纪，大气成分曾经是另一种样子，含有较多的二氧化碳气和较少的氧气。在地质历史的最早阶段（太古代?），大气中大概一般是不含氧气的。地表的地球化学明显地不同于现代，特别是铁、锰（Fe^{2+}、Mn^{2+}）的迁移能力曾经是比较高的；也缺少氧化过程等等。水圈的成分也是另一个样子。陆地表面的土壤过程也具有另一些特点。因此，在地质历史过程中，沉积成岩作用也改变了。在过去的时期中，形成了这样一些沉积岩和矿床，这些沉积岩和矿床在现代完全不清楚的或被利用得也不广泛。例如，在寒武纪中曾形成了铁质石英岩类型的沉积铁矿床。在整个地球历史中，铁的沉积聚集（最大量的铁矿蕴藏）是寒武纪的最大特点。相反，煤和石油的形成则和地质历史的较晚时期相关联。盐矿也是在上元古代才有。关于在地球历史中沉积成岩作用和沉积矿床形成的演化问题，Н. М. Страхов 做了最详细的研究（1960—1963）。

在地质历史过程中，火成岩不止一次地遭受风化和剥蚀，其结果形成了沉积岩。这些沉积岩在大向斜层地带埋藏在很深处，并且由于再熔化重新又变成火成岩。这样，就建立了地

1）在地质学教科书中（有时甚至在科学文献中）常发生术语方面的草率错误，把生物圈仅看作为富有生命的地壳表面——薄层，或视为活有机体即生命物质的综合体。

壳中物质大循环的概念。可能，这种岩浆循环现象和外成过程密切相关。从这个观点出发，很显然，必须考察内成成矿作用的规律及其和前述沉积成岩作用、气候地带性以及其它外成因子的关系。

第二章 决定物理和化学迁移的元素地球化学参数

物理和化学迁移同生物迁移有密切联系。这是因为物理-化学环境(天然水的酸碱性及氧化-还原性质,水的气体组成等)决定着生物体的活动。但是,如果化学元素落入天然水中,就在其中成离子形态存在,也可成可溶性不解离分子或胶体粒子的组分,那么这种化学元素的行为已不由生物地球化学规律性决定,而是由物理-化学规律性决定的。

物理-化学迁移决定于元素同其他元素构成化合物的能力、形成不同价离子的能力、产生可溶性化合物或气态化合物的能力、被胶体吸着的性能等。元素的所有这些**化学性质**和**物理-化学性质**同其原子结构首先同外部电子层的结构有密切关系。

元素的迁移能力同化学键类型、负电性、原子和离子的大小、原子价的关系很大。这些就是元素最重要的**地球化学参数**。

化学键类型与矿物晶格结构

矿物晶格结构及其物理和化学性质决定于原子之间化学键的类型。

当相互作用的原子之一给予另一原子一个或几个电子时,就形成离子键(或称电价键、异极键)。结果第一个原子

获得正电荷而变成阳离子，第二个原子由于得到电子后荷负电而变成阴离子。电荷相反的离子彼此吸引即形成晶体（例如 NaCl）。形成离子键的两个原子，在化学性质上是有显著差别的。

当相互作用的原子彼此差别不很大时，就出现**共价键**（或称原子键、同极键）。这时不发生电子从一个原子向另一个原子的传递，而是价电子形成电子对，处于两个原子的作用圈中。如果两个原子相同，或在化学性质上彼此差别很小，则电子对同等程度地属于两个原子。这种共价键的变形称为非极性键。例如这种键是气体分子（H_2、Cl_2、F_2 等）特有的。

化学性质彼此不同的原子的相互作用，在地壳中分布较广。由于形成的电子对被某一原子强烈吸引而更靠近该原子，但又不到产生离子的程度，在这种情况下就发生另一种共价键，这种共价键就称为极性键（CO_2、H_2O 等）。极性键是离子键与非极性键之间的中间键型。

金属键同离子键、共价键有相似之处。在金属中，由在阴离子*之间移动的电子联结着正电离子。这些电子形成电子云，并决定着金属的导电性及其他性质。

某些物质由分子组成，在分子之间有松懈的分子间键起作用（同时在分子内的原子之间存在着坚固的共价键）。

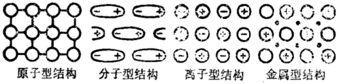


图 4　固体物质的基本结构

化学键的不同类型也决定着晶格结构的差别，晶格结构

---

* 似为阳离子之误——译者。

可分为四种基本类型(图 4)：

1) 分子晶格；

2) 配位离子晶格；

表 3 负

周 期	族						
	Ⅰa	Ⅱa	Ⅲa	Ⅳa	Ⅴa	Ⅵa	Ⅶa
1							
2	Li 0.95	Be 1.5					
3	Na 0.9	Mg 1.2					
4	K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.6	V 3^+ 1.4 4^+ 1.7 5^+ 1.9	Cr 2^+ 1.4 3^+ 1.5 4^+ 2.2	Mn 2^+ 1.4 3^+ 1.2 7^+ 2.5
5	Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.5	Nb 1.7	Mo 4^+ 1.6 6^+ 2.1	Tc 5^+ 1.9 7^+ 2.4
6	Cs 0.75	Ba 0.9	La 1.1	Hf 1.4	Ta 3^+ 1.3 5^+ 1.7	W 4^+ 1.6 6^+ 2.0	Re 5^+ 1.8 7^+ 2.2
7	Fr 0.7	Ra 0.9	Ac 1.1				

镧系元素	Ce 1.1	Pr 1.1	Nd 1.2	Pm 1.2
锕系元素	Th 2^+ 1.0 4^+ 1.4	Pa 3^+ 1.3 5^+ 1.7	U 4^+ 1.4 6^+ 1.9	Np 1.1

3）配位原子晶格和金属晶格；

4）从分子型向配位型过渡的晶格。

单独的分子处在**分子**晶格的各个结点上。在分子内原子

电　性

Ⅷa			Ⅰb	Ⅱb	Ⅲb	Ⅳb	Ⅴb	Ⅵb	Ⅶb
									H 2.15
					B 2.0	C 2.5	N 3	O 3.5	F 3.95
					Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0
Fe 2^+ 1.7 3^+ 1.8	Co 1.7	Ni 1.8	Cu 1^+ 1.8 2^+ 2.0	Zn 1.5	Ga 1.5	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8
Ru 2.0	Rh 2.1	Pd 2.0	Ag 1.8	Cd 1.5	In 1.5	Sn 2^+ 1.7 4^+ 1.8	Sb 3^+ 1.8 5^+ 2.1	Te 2.1	I 2.55
Os 2	Ir 2.1	Pt 2.1	Au 2.3	Hg 1.8	Tl 1^+ 1.5 3^+ 1.9	Pb 2^+ 1.6 4^+ 1.8	Bi 1.8	Po 2.0	At 2.2

Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu
1.2	1.1	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.1	1.2

Pu	Am	Cm	Bk	Cf	E	Fm	Mv
1.3	1.3	1.3	1.3	1.3			

之间的键是共价键、极性键，但在各个分子之间是由较弱的分子间力联结的。为了破坏分子晶格，只需要耗费较小的能量。所以具有分子晶格的物质较易转变成液态和气态。CO_2、HCl、H_2O、H_2S、SnF_4、UF_6、WF_4（固态）及大多数有机化合物（例如烃）的晶格就是按分子晶格排列的。所有这些化合物具有较低的熔化温度和沸腾温度，这就说明其中某些化合物在气成过程和热液过程中有着重要作用(特别是 CO_2、H_2O)。

单独的离子处在**配位离子**晶格的各个结点上，在离子之间由坚固的静电键(离子键)所联结，这种键要比分子间力牢固得多。所以配位离子晶格的化合物是稳固的，为了破坏它，就必须耗费较大的能量。具有离子晶格的物质，其熔化温度和沸腾温度通常是高的。其中许多物质易溶于水，并在水中解离成离子。这些就决定着它们在水迁移过程中的重要作用。NaCl 及碱金属的其他卤化物即典型的离子晶格物质。

在**配位原子**晶格的各个结点上是彼此牢固联结(共价键)着的单个原子。这些物质也有高的熔化温度和沸腾温度。金刚石可作为原子晶格的例子。金属的晶格不仅同原子晶格而且同离子晶格均有相似的特点，但毕竟同原子晶格更为接近。联系松懈的电子是金属晶格所特有的。

在天然化合物中，中间类型的晶格分布最广，这种晶格既具有分子晶格也具有配位晶格所固有的特征。

原子在化合物中对电子的亲合能称为元素的**负电性**。负电性可用卡、电子-伏特或相对单位计量(表 3)。卤素的负电性最大，碱金属的负电性最小。在负电性有显著差别的元素之间即形成离子键，而在负电性接近的元素之间即形成共价键(非极性键和极性键)。因此，例如碱金属的卤化物具有典型的离子晶格 (Na 0.9, Cl 3.0)，而重金属的硫化物则为原子之间带有共价键的中间型晶格 (有关元素的负电性如下：硫

2.5，铜 2.0，铁 1.7，镍 1.8，铅 1.6，等等)。

碱金属卤化物的离子晶格在水溶液中容易解离成离子，而重金属硫化物的中间型晶格并不解离。

金刚石晶格各个原子的负电性值相等，而且相当大(2.5)，这就决定了化学键共价的、非极性的特点以及不存在离子化作用。各个原子相近的而又小的负电性值则导致着金属晶格(金属，合金)的形成。

原 子 价

金属的原子价愈大，就形成愈难溶解的化合物，在表生过程中的迁移能力也就愈低。一价碱金属的化合物通常是易溶的($NaCl$、Na_2SO_4 等)。二价的碱土金属则形成较难溶解的化合物。在这方面，只要比较 Na_2CO_3、Na_2SO_4 (易溶)和 $CaCO_3$、$CaSO_4$(难溶)就够了。三价金属如 Al、Fe 的化合物更难溶解。阴离子也有同样的规律性：三价阴离子PO_4^{3-}产生的化合物，比二价阴离子 SO_4^{2-} 和一价阴离子 Cl^- 产生的化合物更难溶解[1]。极化作用及某些其他现象(例如 AgCl 难以溶解)[2]对这一简单规律性引进了若干重要修正。

同一化学元素不同价的离子具有不同的化学性质和迁移能力，其性能就象不同的元素一样。三价铁在风化壳中的行为同铝、铬相似，其特征是迁移能力低。二价铁具有较高的迁移能力，它在化学性质上与三价铁不同，而与钙及其他二价元素更为相似。三价钒同五价钒，二价硫同六价硫，四价铀同六价铀等在地壳中的性能均有显著差别。

并非化学中已知的所有原子价，都会在表生带的后生

1) 所有这些规律性，对晶格结点为离子(离子晶格)的矿物是符合实际的。

2) A. E. Ферсман 在其地质能量理论中对这种现象做了解释。

表 4 离

周期	族								
	Ⅰa	Ⅱa	Ⅲa	Ⅳa	Ⅴa	Ⅵa	Ⅶa	Ⅷa	
1									
2	Li 1^{+}0.68	Be 2^{+}0.34							
3	Na 1^{+}0.98	Mg 2^{+}0.74							
4	K 1^{+}1.33	Ca 2^{+}1.04	Sc 3^{+}0.83	Ti 2^{+}0.78 3^{+}0.69 4^{+}0.64	V 2^{+}0.72 3^{+}0.67 4^{+}0.61 5^{+}0.4	Cr 2^{+}0.83 3^{+}0.64 6^{+}0.35	Mn 2^{+}0.91 3^{+}0.70 4^{+}0.52 7^{+}(0.46)	Fe 2^{+}0.80 3^{+}0.67	Co 2^{+}0.78 3^{+}0.64
5	Rb 1^{+}1.49	Sr 2^{+}1.20	Y 3^{+}0.97	Zr 4^{+}0.82	Nb 4^{+}0.67 5^{+}0.66	Mo 4^{+}0.68 6^{+}0.65	Tc	Ru 4^{+}0.62	Rh 3^{+}0.75 4^{+}0.6
6	Cs 1^{+}1.65	Ba 2^{+}1.38	La 3^{+}1.04 4^{+}0.90	Hf 4^{+}0.82	Ta 5^{+}(0.66)	W 4^{+}0.68 6^{+}0.65	Re 6^{+}0.52	Os 4^{+}0.65	Ir 4^{+}0.65
7	Fr	Ra 2^{+}1.44	Ac 3^{+}1.11						

镧系元素	Ce 3^{+}1.02 4^{+}0.88	Pr 3^{+}1.00	Nd 3^{+}0.99	Pm 3^{+}(0.98)	Sm 3^{+}0.97	Eu 3^{+}0.97
锕系元素	Th 3^{+}1.08 4^{+}0.95	Pa 3^{+}1.06 4^{+}0.91	U 3^{+}1.04 4^{+}0.89	Np 3^{+}1.02 4^{+}0.88	Pu 3^{+}1.01 4^{+}0.86	Am 3^{+}1.00 4^{+}0.85

注：1. 括号中者，系计算出的半径值； 2. 对于惰性气体，则为原子半径

	Ⅰb	Ⅱb	Ⅲb	Ⅳb	Ⅴb	Ⅵb	Ⅶb	Ⅷb
							H 1^{-}1.36 1^{+}0.00	He 0 1.22
			B 3^{+}(0.20)	C 4^{+}0.2 4^{+}(0.15) 4^{-}(2.60)	N 3^{+} 5^{+}0.15 3^{-}1.48	O 2^{-}1.36	F 1^{-}1.33	Ne 0 1.60
			Al 3^{+}0.57	Si 4^{+}0.39	P 3^{+} 5^{+}0.35 3^{-}1.86	S 2^{-}1.82 6^{+}(0.29)	Cl 1^{-}1.81 7^{+}(0.26)	Ar 0 1.92
Ni 2^{+}0.74	Cu 1^{+}0.93 2^{+}0.80	Zn 2^{+}0.83	Ga 3^{+}0.62	Ge 2^{+}0.65 4^{+}0.44	As 3^{+}0.69 5^{+}(0.47) 3^{-}1.91	Se 2^{-}1.93 4^{+}0.69 6^{+}0.35	Br 1^{-}1.96 7^{+}(0.39)	Kr 0 1.98
Pd 4^{+}0.64	Ag 1^{+}1.13	Cd 2^{+}0.99	In 3^{+}0.92	Sn 2^{+}1.02 4^{+}0.67	Sb 3^{+}0.90 5^{+}0.62 3^{-}2.08	Te 2^{-}2.11 4^{+}0.89 6^{+}(0.56)	I 1^{-}2.20 7^{+}(0.50)	Xe 0 2.18
Pt 4^{+}0.64	Au 1^{+}(1.37)	Hg 2^{+}1.12	Tl 1^{+}1.49 3^{+}1.05	Pb 2^{+}1.26 4^{+}0.76	Bi 3^{+}1.20 5^{+}(0.74) 3^{-}2.13	Po	At	Rn

Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu
3^{+}0.94	3^{+}0.89	3^{+}0.88	3^{+}0.86	3^{+}0.85	3^{+}0.85	3^{+}0.81	3^{+}0.80

Cm	Bk	Cf	E	Fm	Mv		

值。

过程有所表现。例如，在实验室条件下可制备七价锰和七价氯的化合物($KMnO_4$、$HClO_4$ 等)，而这种价的锰和氯的化合物在表生带并未发现。

离子和原子的大小

元素的离子半径或原子半径，是该元素很重要的地球化学特性。

离子半径和原子半径的资料已由 В. М. Гольдшмидт 引进到地球化学中，这些资料大大地推进了这门科学的发展。在 В. М. Гольдшмидт 的研究以后，地球化学工作者们开始运用新的常数——原子和离子的大小。В. М. Гольдшмидт 假定：大多数离子成球形，并且离子在晶格中的性能就象是不可压缩的球体。在此条件下，离子半径并不是某种离子的真正半径，而是其有效半径，即该离子作用圈的半径，其他离子的作用不会传播到此范围内来。

离子半径以埃(Å)计量，其大小通常在 1 埃(等于 10^{-8} 厘米)左右。已经查明，同一元素不同价的离子，其半径是不同的。例如，负二价硫的半径等于 1.90 Å，而六价硫的半径却等于 0.29 Å(图 5)。

阴离子半径通常大于阳离子半径。晶格的类型和结构，特别是配位数之值，也对离子的大小有所影响。这一切使有可能指出离子晶格的离子半径以及原子晶格或金属晶格的共价半径(表 4、表 5)。表中引用的原子半径值是指配位数为 6 时的数值。

复杂离子(例如 SO_4^{2-}、CO_3^{2-}、PO_4^{3-}、UO_2^{2+} 等)的离子半径也可以测出。这样一些离子比较大，往往不成球形，因而应该说它们不止一个半径，而是有几个半径(图6)。就同一元素

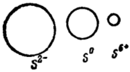


图 5　价数对原子大小的影响

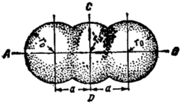


图 6　氧铀根离子的形状和大小（据И. Липилина）
铀的半径 r_u 是 1.40 Å；
氧的半径 r_o 是 1.32 Å；
AB 是氧铀根的轴

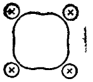


图 7　离子在晶体中的极化作用

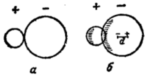


图 8　两种离子的相互作用
a：未考虑极化效应；б：已考虑极化效应

而论，其阳离子半径随原子价增加而减小（Fe^{2+} 的半径是 0.80；Fe^{3+} 是 0.67）。

由于其他原因，关于把离子看成不可压缩球体的概念是有条件的。晶体内的每个离子，都处在其他离子的电场中。由于电荷重心发生位移，离子就不再成球形，即离子被“极化”（图 7、图 8）。离子半径愈大及离子电荷愈小，就愈易被极化。阴离子十分符合这个条件。负二价硫离子发生极化特别强烈。而一系列阳离子则具有极化邻近阴离子的巨大能力。特别是带有 18 电子层的阳离子（铜、银等）使邻近阴离子极化的能力更大。

原子和离子的大小是最重要的地球化学常数，用它能够解释许多自然现象，特别是类质同晶现象。

表5 原子半径

周期	族 Ⅰa	Ⅱa	Ⅲa	Ⅳa	Ⅴa	Ⅵa	Ⅶa	Ⅷa			Ⅰb	Ⅱb	Ⅲb	Ⅳb	Ⅴb	Ⅵb	Ⅶb	Ⅷb
1																	H 0.46	He 1.22
2	Li 1.55	Be 1.13											B 0.91	C 0.77	N 0.71	O	F	Ne 1.60
3	Na 1.89	Mg 1.60											Al 1.43	Si 1.34	P 1.3	S	Cl	Ar 1.92
4	K 2.36	Ca 1.97	Sc 1.64	Ti 1.46	V 1.34	Cr 1.27	Mn 1.30	Fe 1.26	Co 1.25	Ni 1.24	Cu 1.28	Zn 1.39	Ga 1.39	Ge 1.39	As 1.48	Se 1.6	Br	Kr 1.98
5	Rb 2.48	Sr 2.15	Y 1.81	Zr 1.60	Nb 1.45	Mo 1.39	Tc 1.36	Ru 1.34	Rh 1.34	Pd 1.37	Ag 1.44	Cd 1.56	In 1.66	Sn 1.58	Sb 1.61	Te 1.7	I	Xe 2.18
6	Cs 2.68	Ba 2.21	La 1.87	Hf 1.59	Ta 1.46	W 1.40	Re 1.37	Os 1.35	Ir 1.35	Pt 1.38	Au 1.44	Hg 1.60	Tl 1.71	Pb 1.75	Bi 1.82	Po	At	Rn
7	Fr 2.80	Ra 2.35	Ac 2.03															
				Ce 1.83	Pr 1.82	Nd 1.82	Pm	Sm 1.81	Eu 2.02	Gd 1.79	Tb 1.77	Dy 1.77	Ho 1.76	Er 1.75	Tu 1.74	Yb 1.93	Lu 1.74	
				Th 1.80	Pa 1.62	U 1.53	Np 1.50	Pu 1.62	Am	Cm	Bk	Cf	E	Fm	Mv			

类质同晶

“在晶体的构成单位(原子、离子等)大小相近、电荷相同、极化度比较接近的条件下,元素在晶格中相互取代的性质,即称为类质同晶”(Ферсман, 1939,第108页)。

B. M. Гольдшмидт 把稀有元素在岩浆分异过程中的分配,同粉末穿过筛孔大小不同的筛时的分选进行了对比。当基性岩结晶时,许多较稀有的离子半径相近的元素(Ni 等)同主要元素(二价铁、锰等)一起进入基性岩的矿物晶格。与此类似,当酸性岩结晶时,许多同酸性岩成岩元素的离子大小相近的稀有元素就进入矿物晶格。

类质同晶说明了元素在岩石、矿石及矿物中分配的许多特点,特别是早已在经验上被确定了的元素特有的缔合作用(金和银的缔合,铂和假白金的缔合,镍和钴存在于镁-亚铁硅酸盐中,铅和钡进入钾的矿物,等等)。类质同晶现象的理论分析,使能够预断元素共同存在的可能性,并因而可拟定出矿物原料特别是稀有元素和分散元素的勘探方法。

类质同晶现象对深成矿床共生扩散晕的形成具有重大意义。

元素的类质同晶可混性在表生带急剧减弱。在接近矿物熔化温度的高温条件下,当离子半径值相差达20—30%时,类质同晶的可混性是可能的;而在地表特有的低温条件下,类质同晶可混性就急剧减弱,并仅在离子半径之差不超过10—15%时才有可能。正因为如此,钾和钠的类质同晶现象可在长石(岩浆矿物)中看到,而在表生带的矿物中是看不到的。

表生带特有的氧化反应,可改变元素的原子价,因而也可改变元素的半径值。这在一系列情况下也决定着类质同晶可

混性的减小。例如，镁、钴、二价铁在橄榄石及其他岩浆矿物中有类质同晶的表现。但在岩石风化过程中，铁和钴从二价变为三价，其离子半径亦同时减小，从而不可能同镁有类质同晶可混性。结果铁和钴从镁的矿物晶格中脱出。A. E. Ферсман 把这个现象称为"**自溶作用**"或"**自动净化作用**"。表生矿物含有的类质同晶杂质比深成矿物少，因而是比较纯的。总之，对表生带来说，因之也对次生扩散晕及沉积岩中原生晕的形成来说，类质同晶现象的意义比对深成条件要小。在表生带，这些因素，诸如胶体、有生命物质等的离子吸附作用，开始占有重大作用。В. И. Вернадский 的类质同晶经验系列，反映了地壳不同垂直带的不同类质同晶可混性。

原子半径和离子半径的概念，在地球化学的发展中起了重大作用，它解释了有关在矿物和岩石中元素分配的许多事实。同时，元素分配的一系列现象，还不能用这些看法加以解释。例如，一价铜和钠的离子半径相等(0.98)，但并未发现它们有类质同晶现象，钠的矿物不含铜杂质，反之亦然。

正如进一步研究已证明的那样，离子半径的概念主要适用于元素周期系第Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅶ族的化学元素。其他族元素在晶格中常常不形成典型的离子，比较确切地说，这些元素的半径不是离子半径，而是共价半径。所以某些矿物(例如尖晶石)的结构同上面援引的概念是矛盾的[1]。

离 子 势

阳离子的电荷(原子价)与其半径之比，在地球化学中取名为**离子势** I [2] (图 9)。K、Na、Ca、Mg、Sr、Ba、Li、La、Si、Al、

1) 详见 В. И. Лебедев(1957)的论述。

2) "离子势"这一专门名词是不妥当的，因为它在物理意义上不是势，而且会同电离势混淆。

Zr、Hf 和其他元素的阳离子，具有完整的 8 电子外层，其离子势之值为 0.5—4.7，这就决定了这些阳离子的碱性。它们在溶液中表现出典型阳离子的性能，而且 J 越小，碱性表现越强（$J_{Na}=1.02$；$J_{Ca}=1.92$）。在 $J=4.7—8.6$ 时，元素在水溶液中就形成两性化合物（$J_{Al}=5.26$，等等）。最后，当 $J>8.6$ 时，则在水溶液中形成 NO_3^-、PO_4^{3-}、SO_4^{2-} 等类型的络合阴离子（$J_{S6+}=20.7$，$J_{P5+}=14.28$，等等）。

Cu、Zn、Pb 及其他元素的离子具有完整的 18 电子层，其 J 与酸碱性的关系与上述情况不同：当 $J<2$ 时呈碱性；J 在 2—6 之间变动时呈两性；而当 $J>6$ 时呈酸性。

由此可见，当已知离子的大小、原子价及电子结构时，就能判断出元素在天然水中的行为(碱度或酸度)。

溶 解 度

岩石和矿物在天然水中的溶解度，决定于组成这些矿物的元素的离子半径、原子价、极化度、化学键类型及其他物理-化学性质。另一方面，溶解度也同外界条件——水的温度、压力、浓度、pH、Eh 等有密切关系。

具有离子键型的矿物，通常比共价键矿物更易溶解。例如，在一系列硫酸盐中，各种阳离子与阴离子 SO_4^{2-} 之间的化学键是离子键，这些盐就比共价键构成的硫化物的溶解度大。氟化银(AgF)具有离子晶格，就比较容易溶解，而原子之间的键为共价键的 AgCl 就难以溶解。

离子键矿物的溶解度，随离子半径的增大及原子价的减小而增加：Na_3PO_4、Na_2SO_4、Na_2CO_3 是易溶性的，而 $Ca_3(PO_4)_2$、$CaSO_4$、$CaCO_3$ 是难溶性的。与此类似，Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Sc、Y、La 的氟化物难以溶解，而 Na、K、Rb、Cs 的氟化

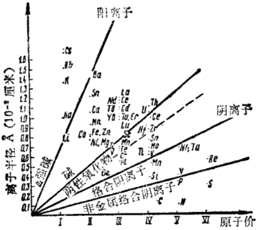


图 9 元素的酸、碱性同原子价与离子半径之比的关系
(据 В. М. Гольдшмидт、并按 В. В. Щербина 补充)

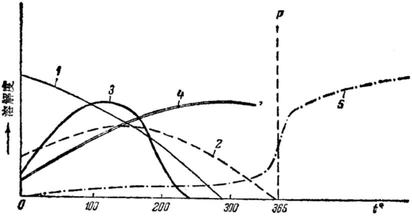


图 10 在常压下(约 1—5 大气压)当温度上升时盐类溶解度不同类型的图式(据 А. Е. Ферсман, 1934)
1——$CaSO_4$ 类型；2——NaCl 类型；3——硫酸盐类型；4——某些卤化物类型；5——硅酸盐(据 Ниггль)；P——水的临界点

物是易溶的。锂的阳离子小，其氟化物也就较难溶解[1]。

固体矿物和气体的溶解度同温度有关，其关系有正相关(SiO_2、NaCl)，也有逆相关(O_2、CO_2及其他气体)(图 10)。

氧化硅在高温条件下（在热液溶液中）迁移十分强烈，从而引起岩石硅化作用的广泛发育及石英矿脉的形成。在地表的低温条件下，这些现象表现得相当微弱。多年冻结地区所固有的低温，决定着O_2、CO_2在地下水中的溶解度高于热带气候地区。

溶解度也同压力有关。气体和许多固体矿物的溶解度随压力上升而增加，从而决定着这样的矿物和岩石在地壳深带的稳定性小(例如石灰石)。

表 6 列举了在 20°C 和 1 大气压下某些矿物在蒸馏水中的溶解度。正如我们所看到的，各种矿物的溶解度可以有很大差异。

在化学中，其溶解度为1×10^{-3}、1×10^{-4}克/升以及更低数量级的化合物，属于难溶化合物。但在地球化学中，元素在水中上述数量级的含量，还可根据元素克拉克值进一步指出溶解度的高低。例如，铁(岩石圈的克拉克值为 4.65%)在天然水中的含量为1×10^{-4}克/升，这同它在岩石中的含量相比是低的，从而证明铁的矿物溶解度小。铀(岩石圈的克拉克值为3×10^{-4}%）在天然水中的含量高达1×10^{-3}—1×10^{-4}克/升，就证明铀容易从岩石转入水中。镍、钴、铜、钼在天然水中的含量为$n\times10^{-6}$克/升，说明主要不是其化合物的溶解度小，

1) Б. К. Яцимирский 指出，离子化合物内相联离子的半径之差越小，离子化合物就越牢固，即越难溶解。所以，Ba^{2+}、Pb^{2+}、Sr^{2+}(离子半径分别为 1.29, 1.26, 1.10 Å) 同阴离子 SO_4^{2-}(R_i=2.95 Å)、CrO_4^{2-}(R_i=3.00 Å)可生成难溶化合物，而且以 $BaSO_4$ 的溶解度最小。Mg^{2+} 离子半径等于 0.65 Å，$MgSO_4$ 也就易于溶解。

表 6 某些化合物在蒸馏水中的溶解度（克/升，20°C）

化合物	溶解度	化合物	溶解度	化合物	溶解度
易溶的（>2克/升）					
$SbCl_3$	9315	$NaCl$	360	$CuSO_4$	207
$ZnCl_2$	3680	$BaCl_2$	357	Na_2SO_4	194
UO_2Cl_2	3200	KCl	340	$SnSO_4$	190
$SnCl_2$	2698(15°C)	$HgCl_2$	66	$AlK(SO_4)_2\cdot 12H_2O$	114
$CsCl$	1865	$PbCl_2$	9.9	K_2SO_4	111.1
$CdCl_2$	1350	$TlCl$	3.0	$Ce_2(SO_4)_3$	101
$FeCl_3$	919	$Fe_2(SO_4)_3\cdot 9H_2O$	4400	Tl_2SO_4	49
$RbCl$	912	Cs_2SO_4	1786	$Th(SO_4)_2\cdot 9H_2O$	16
$LiCl$	785	$CdSO_4$	770	Rb_2CO_3	4500
$CaCl_2$	745	$MnSO_4$	640	Cs_2CO_3	2607
$MnCl_2$	740	$ZnSO_4$	544	K_2CO_3	1117
$CuCl_2$	730	$BeSO_4\cdot 4H_2O$	425	Na_2CO_3	215
$AuCl_3$	680			Tl_2CO_3	42
$FeCl_2$	644	$NiSO_4$	380	$AgNO_3$	2180
$NiCl_2$	642	$MgSO_4$	360	Na_2WO_4	724
$MgCl_2$	545	$CoSO_4$	344	NaF	42
$SrCl_2$	530	Li_2SO_4	342	$Na_2B_4O_7$	26
$CoCl_2$	530	$FeSO_4\cdot 7H_2O$	265	LiF	3.0
NH_4Cl	375				
难溶的（2—0.1克/升）					
$CaSO_4$	2.0	$ZnCO_3$	0.2	PbF_2	0.65
Hg_2SO_4	0.6	$Fe(HCO_3)_2$	0.43	$Ca(HPO_4)_2\cdot 2H_2O$	0.2
$SrSO_4$	0.114			SiO_2	0.16
$CaCO_3\cdot MgCO_3$	0.21				
很难溶的（0.1—0.0001克/升）					
$PbSO_4$	0.041	$MnCO_3$	0.065	$CaCO_3$	1.6×10^{-2}
$BaSO_4$	2.3×10^{-3}	Ag_2CO_3	0.032	$PbCO_3$	1.1×10^{-3}
Hg_2Cl_2	2×10^{-3}	$FeCO_3$	$1—3\times10^{-2}$	$SrCO_3$	0.011
$AgCl$	1.5×10^{-3}	$BaCO_3$	0.022	$Mn(OH)_2$	1.7×10^{-2}

续表 6

化合物	溶解度	化合物	溶解度	化合物	溶解度
$Mg(OH)_2$	9×10^{-3}	$Fe(OH)_2$	7.5×10^{-4}	Al_2O_3	1×10^{-3}
$Zn(OH)_2$	6.1×10^{-3}	$Fe(OH)_3$	5×10^{-4}	AgBr	1×10^{-4}
$Ni(OH)_2$	5.6×10^{-3}	MgO	6.2×10^{-3}	CaF_2	0.016
$Co(OH)_2$	5.5×10^{-3}	HgO	0.05		
$Al(OH)_3$	1×10^{-3}	ZnO	1.6×10^{-3}		
实际上不溶的(<0.0001克/升)					
FeS_2	—	Cu_2S	—	AgJ	3×10^{-6}
PbS	—	HgS	—	$PbCrO_4$	4.3×10^{-5}
ZnS	—	Ag_2S	—	Cu	—
CuS	—	TiO_2	—	Au	—

而是克拉克值低。分布广的元素在天然水中的含量小，说明其矿物的溶解度低（例如 Al、Fe、Ti），而稀有[1]元素在水中的含量小，不仅同其矿物的溶解度有关，而且也同低克拉克值有关。锂、铷、铯、硒、溴、碘及其他元素在水中的含量很小，其原因并不是它们的盐的溶解度小，而是其克拉克值低。

1) 稀有元素一词并无通用含义。按 В. В. Щербина 的意见，我们将把在地壳中的平均含量小于 0.001% 的化学元素列入稀有元素（除某些例外）。

第三章　地球化学中的质量作用定律

Гульдбергом 和 Baare 于 1867 年发现的质量作用定律对分析表生过程有重大的意义。

我们可以想象，在稀的水溶液中进行着以下的可逆化学反应：

$$nB + mC \rightleftharpoons kR + lS$$

B、C、R、S——参加反应物质的符号(分子或离子)；而 n、m、k、l——参加反应物质的化合量的数目。

根据质量作用定律，$B+C \rightarrow R+S$ 正反应的速度(V_1)与作用物质的质量成正比，也就是说和 B 与 C 物质的浓度成正比。我们以符号[B]与[C]分别表示物质 B 和 C 的浓度。因为，n 个分子(离子)的物质 B 与 m 个分子(离子)的物质 C 参加反应，所以，相应浓度就需要升至 n 与 m 次方，因此，就得到下列公式：

$$V_1 = K_1[B]^n[C]^m$$

因为上述反应是可逆的，所以显然在溶液中可以有逆反应 $R+S \rightarrow B+C$，其速度 V_2 同样与作用物质 R 与 S 的浓度成正比。由此可写成下式：

$$V_2 = K_2[R]^k[S]^l$$

溶液中的平衡状态只有在正、逆反应的速度相等时才可以达到($V_2 = V_1$)，由此得到下列公式：

$$K_1[B]^n[C]^m = K_2[R]^k[S]^l$$

或者

$$\frac{[R]^k[S]^l}{[B]^n[C]^m} = \frac{K_1}{K_2} = K$$

上述公式是以数学式表示的质量作用定律。当在一定温度和一定压力的条件下达到化学平衡时，生成物的浓度积与反应物的浓度积之比是一个定值。常数 K 称为**平衡常数**。这一常数与反应中各物质的浓度无关，只随温度而变化。该常数对于一系列简单反应是一定的，其值在物理化学与分析化学手册中都有。

水的解离常数与 pH

大家知道，水可按下列方程式解离[1]：

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

由此，按质量作用定律，可以得到这样一个公式：$\frac{[H]^+[OH]^-}{[H_2O]}=K$。在室温下水的解离很弱($10^{-7}$ 克分子/升)。考虑到一升水中含有 55.5 个克分子的水，其解离部分占水分子的总量就微乎其微了。因此，未离解的水分子浓度完全可以认为是一个常数，由此得到：

$$K[H_2O]=[H^+][OH^-]$$

换言之，在一定温度下，氢离子浓度与氢氧离子浓度[2]之积是一个常数(K_{H_2O})，名为**水的离子积**。

$$[H^+][OH^-]=K_{H_2O}$$

在 22°C 温度下，K_{H_2O} 等于 10^{-14}。在中性反应的水中，$[H^+]=[OH^-]$，H^+ 和 OH^- 离子的浓度等于 10^{-7} 克分子/升。$[H^+]<10^{-7}$ 为碱性水，$[H^+]>10^{-7}$ 为酸性水。为了方便起见，介质的酸碱度不是用氢离子浓度(10^{-7}、10^{-12}、10^{-2}等)，而

1) 更正确地说是 $H_2O+H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$，其中 H_3O^+ 是水合氢离子。但是正如在化学中所采取的，我们将把水合氢离子写成 H^+，亦即氢离子。

2) 在物理化学中浓度以克分子形式，亦即用克分子/升表示。

是用 pH 即氢离子浓度的负对数来表示。

天然水的酸度或碱度决定了化学元素的迁移能力。大多数化学元素在强酸性环境中形成易溶性化合物，而在中性环境中则形成难溶性化合物。某些元素的化合物在 pH 9—10 的碱性环境中也是易溶性的。

在地球化学找矿时必需考虑天然水的 pH 值，因为在不同的条件下，相同元素的晕有着不同的距离与强度。酸性与弱酸性水(pH<6)有利于钙、锶、钡、镭、铜、锌、镉、三价铬、二价铁、二价锰与二价镍的迁移。在碱性水中(pH>7)，上述元素的大多数迁移较弱，而六价的铬、硒、钼，五价的钒、砷是移动的。

表 7 指出了金属氢氧化物从其盐类的稀溶液中开始沉淀的 pH 值及氢氧化物的溶度积[1)]。氢氧化物的沉淀作用，一般是在 pH 值比开始沉淀时的 pH 高 0.5—1.5 个单位时发生的。因此，说的正确一点是沉淀作用的 pH 范围，例如对于 Mg^{2+} 来说，其沉淀作用的 pH 是 10.5—11，Ni^{2+} 是 6.7—8，Al^{3+} 是 4.1—6.5 等等。

И. П. Онуфриенок(1959) 根据溶度积的数据编制了金属氢氧化物溶解度与 pH 值的关系图(图 11)。在该图中，可以十分直观地看到金属沉淀与溶液中该金属离子浓度的相关性。例如，当 Al^{3+} 的浓度为 1 克/升，pH 值为 3.6 时，Al^{3+} 即从溶液中沉淀下来；而当 Al^{3+} 的含量为 10 微克/升(1×10^{-5} 克/升)时，在 pH 5.3 的条件下就已沉淀。上述计算是粗放的，绝不能搬用到任何自然环境中去。

在表生带中金属沉淀时可能发生较稳定的胶体溶液，从而提高了元素的迁移能力。吸附作用、络离子的形成及其它

---

1) 关于溶度积见本章后面。

现象可能对元素迁移发生重大的修正。尽管如此，关于"沉淀pH"的资料仍然是有用的，它能说明元素表生迁移的某些特点。正如我们看到的，金属氢氧化物的沉淀条件远不是一致的。例如，Fe^{3+}在水中的浓度当pH=4时为2×10^{-6}克/升，亦即是很小的。Fe^{3+}离子存在于硫化矿氧化带强酸性水中。当水的pH提高到4时，铁即以氢氧化物形态沉淀——形成各种类型的褐铁矿。Al^{3+}也仅存在于强酸性水中，当pH=5时，其浓度已下降到5×10^{-5}克/升，与铝的高克拉克值比较，这意味着它的溶解度是极小的。Co^{3+}、Cr^{3+}、Bi^{3+}、Sn^{2+}、Th^{4+}、Zr^{4+}、Ti^{4+}、Sb^{3+}、Sc^{3+}仅出现于地壳中分布很少的强酸性水中，因此，这类阳离子容易从天然水中沉淀下来，并具有低的迁移能力。反之，Ni^{2+}、Co^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+}、Ag^{+}、Cd^{2+}、Pb^{2+}、Y^{3+}、La^{3+}甚至在pH=8时也可以大量地存在于水中（Ni^{2+}——9.3×10^{-3}克/升；Co^{2+}——1.5×10^{-2}克/升；Zn^{2+}——2.9×10^{-3}克/升；Ag^{+}——2.1克/升；Cd^{2+}——2.2克/升；Pb^{2+}——8.7×10^{-1}克/升等），在天然水中，这些元素的含量一般来说是很低的，其氢氧化物也不沉淀。因此，pH对其迁移没有直接的影响。这些金属的沉淀与形成不溶性化合物有关（磷酸盐、砷酸盐、碳酸盐等），或者与吸附作用有关。pH对这些金属的影响仅仅是间接的。在矿床地段，水中的金属浓度有的地方达到了这样高的数量，以致不能排除有某些氢氧化物的沉淀作用。

这些元素，如Na、K、Ca、Rb、Cs、Sr，在地壳中并不形成氢氧化物，对其沉淀来说，水的pH仅具有间接的意义。

因此，水的pH当作一个金属迁移因素来评价时有必要区别对待，要考虑该元素的氢氧化物溶解度、克拉克值及其在天然水中的含量。对很多稀有元素来说，在水中的含量是很少的（量级为1×10^{-6}克/升），pH在氢氧化物沉淀中的作用

表 7 氢氧化物从盐的稀溶液中沉淀的pH

氢氧化物	pH	ПР	金属（离子）在饱和			
			pH=11		pH=10	
			克离子/升	克/升	克离子/升	克/升
$Sn(OH)_4$	2	1×10^{-57}	1×10^{-45}	1.2×10^{-43}	1×10^{-41}	1.2×10^{-39}
$Zr(OH)_4$	2	8×10^{-52}	8×10^{-40}	7.3×10^{-38}	8×10^{-36}	7.3×10^{-34}
$Th(OH)_4$	3.5	1×10^{-50}	1×10^{-38}	2.3×10^{-36}	1×10^{-34}	2.3×10^{-32}
$Co(OH)_3$	—	2.5×10^{-43}	2.5×10^{-34}	1.5×10^{-32}	2.5×10^{-31}	1.5×10^{-29}
$Sb(OH)_3$	0.9	4×10^{-42}	4×10^{-33}	4.9×10^{-31}	4×10^{-30}	4.9×10^{-28}
$Fe(OH)_3$	2.48	4×10^{-38}	4×10^{-29}	2.2×10^{-27}	4×10^{-26}	2.2×10^{-24}
$Ga(OH)_3$	3.5	5×10^{-37}	5×10^{-28}	3.5×10^{-26}	5×10^{-25}	3.5×10^{-23}
$Al(OH)_3$	4.1	1.9×10^{-33}	1.9×10^{-24}	5.1×10^{-23}	1.9×10^{-21}	5.1×10^{-20}
$In(OH)_3$	3.7	1×10^{-33}	1×10^{-24}	1.1×10^{-22}	1×10^{-21}	1.1×10^{-19}
$Cr(OH)_3$	5.3	7×10^{-31}	7×10^{-22}	3.6×10^{-20}	7×10^{-19}	3.6×10^{-17}
$Ti(OH)_4$	1.4-1.6	1×10^{-30}	1×10^{-18}	4.8×10^{-17}	1×10^{-14}	4.8×10^{-18}
$Bi(OH)_3$	4.5	1×10^{-30}	1×10^{-21}	2×10^{-19}	1×10^{-18}	2×10^{-16}
$Sn(OH)_2$	3.0	1×10^{-27}	1×10^{-21}	1.2×10^{-19}	1×10^{-19}	1.2×10^{-17}
$Sc(OH)_3$	4.9	1×10^{-27}	1×10^{-18}	4.5×10^{-17}	1×10^{-15}	4.5×10^{-14}
$Hg(OH)_2$	7.0	3×10^{-26}	3×10^{-20}	6×10^{-18}	3×10^{-18}	6×10^{-16}
$Y(OH)_3$	6.8	1×10^{-24}	1×10^{-15}	8.9×10^{-14}	1×10^{-12}	8.9×10^{-11}
$La(OH)_3$	8	1×10^{-20}	1×10^{-11}	1.4×10^{-9}	1×10^{-8}	1.4×10^{-6}
$Be(OH)_2$	5.7	1×10^{-20}	1×10^{-14}	9×10^{-12}	1×10^{-12}	9×10^{-10}
$Ni(OH)_2$	6.7	8.7×10^{-19}	8.7×10^{-13}	5×10^{-11}	8.7×10^{-11}	5×10^{-9}
$Cu(OH)_2$	5.4	1.6×10^{-19}	1.6×10^{-13}	1×10^{-11}	1.6×10^{-11}	1×10^{-9}
$Zn(OH)_2$	5.2	4.5×10^{-17}	4.5×10^{-11}	2.9×10^{-9}	4.5×10^{-9}	2.9×10^{-7}
$Fe(OH)_2$	5.5	4.8×10^{-16}	4.8×10^{-10}	2.7×10^{-8}	4.8×10^{-8}	2.7×10^{-6}
$Pb(OH)_2$	6.0	7×10^{-16}	7×10^{-10}	1.4×10^{-7}	7×10^{-8}	1.4×10^{-5}
$Co(OH)_2$	6.8	1.3×10^{-15}	1.3×10^{-9}	7.6×10^{-8}	1.3×10^{-7}	7.6×10^{-6}
$Mn(OH)_2$	9.0	4.0×10^{-14}	4×10^{-8}	2.2×10^{-6}	4×10^{-6}	2.2×10^{-4}
$Cd(OH)_2$	6.7	2.3×10^{-14}	2.3×10^{-8}	2.6×10^{-6}	2.3×10^{-6}	2.6×10^{-4}
$Mg(OH)_2$	10.5	5×10^{-12}	5×10^{-6}	1×10^{-4}	5×10^{-4}	1×10^{-2}
$AgOH$	9.0	2×10^{-8}	2×10^{-5}	2.1×10^{-3}	2×10^{-4}	2.1×10^{-2}
$Ce(OH)_3$	7.4	—	—	—	—	—
$Nd(OH)_3$	7	—	—	—	—	—
$UO_2(OH)_2$	4.2	—	—	—	—	—
NbO_2OH	0.4	—	—	—	—	—

与氢氧化物的溶度积（ПР）（25℃）

溶液中的浓度					
pH=9		pH=8		pH=7	
克离子/升	克/升	克离子/升	克/升	克离子/升	克/升
1×10^{-37}	1.2×10^{-35}	1×10^{-33}	1.2×10^{-31}	1×10^{-29}	1.2×10^{-27}
8×10^{-32}	7.3×10^{-30}	8×10^{-28}	7.3×10^{-26}	8×10^{-24}	7.3×10^{-22}
1×10^{-30}	2.3×10^{-28}	1×10^{-26}	2.3×10^{-24}	1×10^{-22}	2.3×10^{-20}
2.5×10^{-28}	1.5×10^{-26}	2.5×10^{-25}	1.5×10^{-23}	2.5×10^{-22}	1.5×10^{-20}
4×10^{-27}	4.9×10^{-25}	4×10^{-24}	4.9×10^{-22}	4×10^{-21}	4.9×10^{-19}
4×10^{-23}	2.2×10^{-21}	4×10^{-20}	2.2×10^{-18}	4×10^{-17}	2.2×10^{-15}
5×10^{-22}	3.5×10^{-20}	5×10^{-19}	3.5×10^{-18}	5×10^{-16}	3.5×10^{-14}
1.9×10^{-18}	5.1×10^{-17}	1.9×10^{-15}	5.1×10^{-14}	1.9×10^{-12}	5.1×10^{-11}
1×10^{-18}	1.1×10^{-16}	1×10^{-15}	1.1×10^{-13}	1×10^{-12}	1.1×10^{-10}
7×10^{-16}	3.6×10^{-14}	7×10^{-13}	3.6×10^{-11}	7×10^{-10}	3.6×10^{-8}
1×10^{-10}	4.8×10^{-9}	1×10^{-6}	4.8×10^{-5}	1×10^{-2}	4.8×10^{-1}
1×10^{-15}	2×10^{-13}	1×10^{-12}	2×10^{-10}	1×10^{-9}	2×10^{-7}
1×10^{-17}	1.2×10^{-15}	1×10^{-15}	1.2×10^{-13}	1×10^{-13}	1.2×10^{-11}
1×10^{-12}	4.5×10^{-11}	1×10^{-9}	4.5×10^{-8}	1×10^{-6}	4.5×10^{-5}
3×10^{-16}	6×10^{-14}	3×10^{-14}	6×10^{-12}	3×10^{-12}	6×10^{-10}
1×10^{-9}	8.9×10^{-8}	1×10^{-6}	8.9×10^{-5}	1×10^{-3}	8.9×10^{-2}
1×10^{-5}	1.4×10^{-3}	1×10^{-2}	1.4	—	—
1×10^{-10}	9×10^{-8}	1×10^{-8}	9×10^{-6}	1×10^{-6}	9×10^{-4}
8.7×10^{-9}	5×10^{-7}	8.7×10^{-7}	5×10^{-5}	8.7×10^{-5}	5×10^{-3}
1.6×10^{-9}	1×10^{-7}	1.6×10^{-7}	1×10^{-5}	1.6×10^{-5}	1×10^{-3}
4.5×10^{-7}	2.9×10^{-5}	4.5×10^{-5}	2.9×10^{-3}	4.5×10^{-3}	2.9×10^{-1}
4.8×10^{-6}	2.7×10^{-4}	4.8×10^{-4}	2.7×10^{-2}	4.8×10^{-2}	2.7
7×10^{-6}	1.4×10^{-3}	7×10^{-4}	1.4×10^{-1}	7×10^{-2}	—
1.3×10^{-5}	7.6×10^{-4}	1.3×10^{-3}	7.6×10^{-2}	1.3×10^{-1}	7.6
4×10^{-4}	2.2×10^{-2}	4×10^{-2}	2.2	4	—
2.3×10^{-4}	2.6×10^{-2}	2.3×10^{-2}	2.6	—	—
5×10^{-2}	1			—	—
2×10^{-3}	2.1×10^{-1}	2.1×10^{-2}	2.1	2×10^{-1}	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—

氢 氧 化 物	金 属 (离 子) 在 饱 和			
	pH=6		pH=5	
	克离子/升	克/升	克离子/升	克/升
$Sn(OH)_4$	1×10^{-25}	1.2×10^{-23}	1×10^{-21}	1.2×10^{-19}
$Zr(OH)_4$	8×10^{-20}	7.3×10^{-18}	8×10^{-16}	7.3×10^{-14}
$Th(OH)_4$	1×10^{-18}	2.3×10^{-16}	1×10^{-14}	2.3×10^{-12}
$Co(OH)_3$	2.5×10^{-19}	1.5×10^{-17}	2.5×10^{-16}	1.5×10^{-14}
$Sb(OH)_3$	4×10^{-18}	4.9×10^{-16}	4×10^{-15}	4.9×10^{-13}
$Fe(OH)_3$	4×10^{-14}	2.2×10^{-12}	4×10^{-11}	2.2×10^{-9}
$Ga(OH)_3$	5×10^{-13}	3.5×10^{-11}	5×10^{-10}	3.5×10^{-8}
$Al(OH)_3$	1.9×10^{-9}	5.1×10^{-8}	1.9×10^{-6}	5.1×10^{-5}
$In(OH)_3$	1×10^{-9}	1.1×10^{-7}	1×10^{-6}	1.1×10^{-4}
$Cr(OH)_3$	7×10^{-7}	3.6×10^{-5}	7×10^{-4}	3.6×10^{-2}
$Ti(OH)_4$	—	—	—	—
$Bi(OH)_3$	1×10^{-6}	2×10^{-4}	1×10^{-3}	2×10^{-1}
$Sn(OH)_2$	1×10^{-11}	1.2×10^{-9}	1×10^{-9}	1.2×10^{-7}
$Sc(OH)_2$	1×10^{-3}	4.5×10^{-2}	1	0.1
$Hg(OH)_2$	3×10^{-10}	6×10^{-8}	3×10^{-8}	6×10^{-6}
$Y(OH)_3$	1	89	—	—
$La(OH)_3$	—	—	—	—
$Be(OH)_2$	1×10^{-4}	9×10^{-2}	1×10^{-2}	9
$Ni(OH)_2$	8.7×10^{-3}	5×10^{-1}	8.7×10^{-1}	50
$Cu(OH)_2$	1.6×10^{-3}	1×10^{-1}	1.6×10^{-1}	10
$Zn(OH)_2$	4.5×10^{-1}	29	—	—
$Fe(OH)_2$	4.8	—	—	—
$Pb(OH)_2$	—	—	—	—
$Co(OH)_2$	—	—	—	—
$Mn(OH)_2$	—	—	—	—
$Cd(OH)_2$	—	—	—	—
$Mg(OH)_2$	—	—	—	—
$AgOH$	—	—	—	—
$Ce(OH)_3$	—	—	—	—
$Nd(OH)_3$	—	—	—	—
$UO_2(OH)_2$	—	—	—	—
NbO_2OH	—	—	—	—

溶 液 中 的 浓 度					
pH=4		pH=3		pH=2	
克离子/升	克/升	克离子/升	克/升	克离子/升	克/升
1×10^{-17}	1.2×10^{-15}	1×10^{-13}	1.2×10^{-11}	1×10^{-9}	1.2×10^{-7}
8×10^{-12}	7.3×10^{-10}	8×10^{-8}	7.3×10^{-6}	8×10^{-4}	7.3×10^{-2}
1×10^{-10}	2.3×10^{-8}	1×10^{-6}	2.3×10^{-4}	1×10^{-2}	2.3
2.5×10^{-13}	1.5×10^{-11}	2.5×10^{-10}	1.5×10^{-8}	2.5×10^{-7}	1.5×10^{-5}
4×10^{-12}	4.9×10^{-10}	4×10^{-9}	4.9×10^{-7}	4×10^{-6}	4.9×10^{-4}
4×10^{-8}	2.2×10^{-6}	4×10^{-5}	2.2×10^{-3}	4×10^{-2}	2.2
5×10^{-7}	3.5×10^{-5}	5×10^{-4}	3.5×10^{-2}	5×10^{-1}	35
1.9×10^{-3}	5×10^{-2}	—	—	—	—
1×10^{-3}	1.1×10^{-1}	—	—	—	—
5×10^{-1}	3.6	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
1×10^{-7}	1.2×10^{-5}	1×10^{-5}	1.2×10^{-3}	1×10^{-3}	1.2×10^{-1}
—	—	—	—	—	—
3×10^{-6}	6×10^{-4}	3×10^{-4}	6×10^{-2}	3×10^{-2}	6
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—

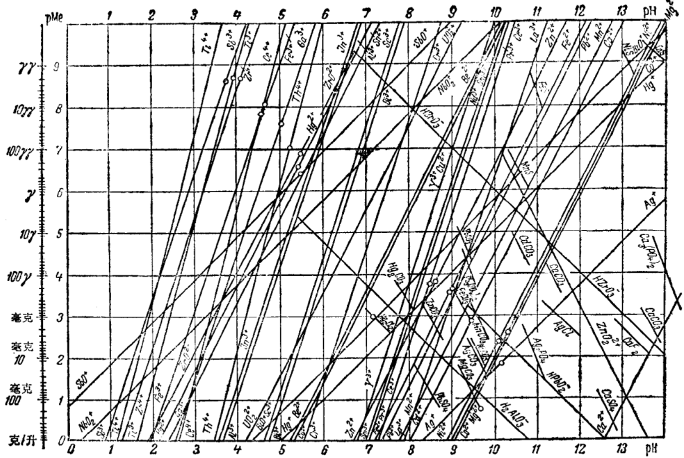


图 11　金属氢氧化物溶解度的限度与pH值的关系图 (И. П. Онуфриенок, 1959)

不大。这些金属在水中的浓度低于其氢氧化物沉淀后它们在溶液中的含量(见表7)。

酸的解离常数

在天然水中遇到的酸的解离常数资料，对于表生过程的地球化学而言是重要的。

我们来研究碳酸的解离常数。正如任何二元酸一样，碳酸的解离是二级的：

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$$

$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$$

根据质量作用定律，对于这二个反应可以写成如下的关系式：

$$\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = K_1 \quad 和 \quad \frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[HCO_3^-]} = K_2$$

在温度为25°C 的条件下，$K_1 = 4 \times 10^{-7}$，而 $K_2 = 5.6 \times 10^{-11}$，亦即 H_2CO_3 是弱酸(硫酸的 $K_2 = 1.2 \times 10^{-2}$)。因为氢离子浓度包括在公式中，所以，可以理解，水的 pH 将随未解离的 H_2CO_3、HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 的含量而改变。用简单的计算就可以确定碳酸的不同形态与 pH 值之间的关系(表8)。考虑到重碳酸盐水在大陆表生带中占多数，这种相互关系就有很大的地球化学意义。在草原与荒漠的地表水与潜水中，其 pH 一般接近8，并以 HCO_3^- 离子为主，而 CO_3^{2-} 离子对表生带来说并不突出(强碱性水在表生带甚少)。在 pH=5—6 的湿润气候区的弱酸性水中，未离解的 H_2CO_3 占主要地位。最后，在硫化物矿床氧化带中，水中经常缺乏 HCO_3^- 与 CO_3^{2-} 离子(与很低的 pH 有关)。

硫氢酸(H_2S)属于在地球化学中起重要作用的弱酸之一，

表 8　碳酸的派生形态与水的 pH 的关系，克分子%

(O. A. Алекину, 1953)

碳酸的派生形态	pH							
	4	5	6	7	8	9	10	11
$[H_2CO_3]$	99.7	97.0	76.7	24.29	3.22	0.32	0.02	—
$[HCO_3^-]$	0.3	3.0	23.3	74.98	96.70	95.84	71.48	20.0
$[CO_3^{2-}]$	—	—	—	0.03	0.08	3.84	28.55	80.0

表 9　硫氢酸在水中的派生形态与水的 pH 的关系，克分子% (O. A. Алекину, 1953)

H_2S 的派生形态	pH						
	4	5	6	7	8	9	10
$[H_2S]$	99.91	99.1	91.66	52.35	9.81	1.09	0.11
$[HS^-]$	0.09	0.90	8.34	47.65	90.19	98.91	99.89
$[S^{2-}]$	—	—	—	—	—	—	0.002

其 K_1 为 8.7×10^{-8}，而 K_2 为 3.6×10^{-13}(20°C)，由这一数据可以看到硫氢酸比碳酸弱些，因此，其解离作用在很大程度上决定于天然水中的碳酸平衡。表 9 中引用的是 H_2S 的派生形态与 pH 的关系。正如所看到的，在表生带中 S^{2-} 离子实际上是没有的，并且在中性与弱酸性水中则以 H_2S 为主，而在碱性水中则以 HS^- 为主。

在天然水中硅酸主要以未解离的分子形态存在，仅仅在碱性水中才出现 $HSiO_3^-$ 离子(表 10)。

正磷酸为中等强度的酸。其 $K_1=7.9\times10^{-3}$，$K_2=1\times10^{-7}$，$K_3=4.5\times10^{-12}$(20°C)。与上面相似的计算资料引于表 11 中。

表 10 硅酸在水中的派生形态与水的 pH 的关系，克分子% (O. A. Алекину, 1953)

H_2SiO_3 的派生形态	pH				
	7	8	9	10	11
$[H_2SiO_3]$	99.6	96.1	71.5	20.0	2.4
$[HSiO_3^-]$	0.4	3.9	28.5	80.0	97.6

从上述资料中得出，显著量的未解离的 H_3PO_4 仅仅在硫化物氧化带的强酸性条件下才能遇到，而$[PO_4^{3-}]$实际上是没有的。在弱酸性水中以$[H_2PO_4^-]$离子为主，而在中性与弱碱性水中则以$[HPO_4^{2-}]$为主。

对表生带来说，强酸并不是突出的，只有在硫化物矿床氧化带中以及在黄铁矿化沉积岩析出的含氧地下水中才发现有硫酸。这种水的 pH 低，有的地方达到 1—2。另一种强酸——盐酸遇到的机会少得多，大家都知道，在某些火山喷出地区经常出现盐酸(K. K. Зеленов)。

表 11 磷酸在水中的派生形态与水的 pH 的关系，克分子% (O. A. Алекину, 1953)

H_3PO_4 的派生形态	pH							
	5	6	7	8	8.5	9	10	11
$[H_3PO_4]$	0.1	0.01	—	—	—	—	—	—
$[H_2PO_4^-]$	97.99	83.67	33.90	4.88	1.60	0.51	0.05	—
$[HPO_4^{2-}]$	1.91	16.32	66.10	95.12	98.38	99.45	99.59	96.53
$[PO_4^{3-}]$	—	—	—	—	0.01	0.04	0.36	3.47

在一定条件下，在表生带形成了砷、钒、硼、硒及其它元素的酸。但是，由于这些元素的克拉克值低，所以这些酸的浓度

很小，其解离完全取决于 pH，而 pH 值由主要成分（主要是碳酸与碳酸盐，其次为硫酸及其它化合物）的解离来决定。正砷酸 (H_3AsO_4) 形成于富含砷化物（毒砂及其他矿物）的硫化物矿床氧化带中。按其强度而言，正砷酸接近于正磷酸（正砷酸的 $K_1=5.6\times10^{-3}$，$K_2=1.7\times10^{-7}$，$K_3=3\times10^{-12}$）。硼酸 H_3BO_3 更弱（比碳酸还弱），其 K_1 等于 5.8×10^{-10}(25°C)。

硒氢酸(H_2Se)就其解离的性质而言很象硫氢酸，因为它能形成 HSe^- 与 Se^{2-}，但比 H_2S 的酸性强得多（硒氢酸的 $K_1=1\times10^{-4}$，$K_2=10^{-11}$）。

在表生带的某些环境中，广泛分布着有机酸——胡敏酸、富啡酸等。通常这些都是比较弱的多元酸，其解离常数尚未很好研究。

络 离 子

天然水中金属的大多数同阴离子呈氢氧基络合物、聚合离子及络合物状态存在 (Брусиловский, 1963)。在这方面，很好的例子是六价铀。

在溶液中形成了复杂阳离子氧铀根 UO_2^{2+}，氧铀根经常形成氢氧基络合物或者包括于阴离子络合物的组成中。因此，在天然水中根据其总矿化度、化学组成、pH 和铀的浓度可能出现以下离子：UO_2^{2+}、$UO_2(OH)^+$、$[UO_2(CO_3)_2(H_2O)_2]^{2-}$、$[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$，以及不解离的分子 $UO_2(OH)_2$。

铜、银、钇和钇组稀土元素等能形成与铀的络合物相似的碳酸基络合物。

例如，在中性环境中，铜的基性碳酸盐是难于溶解的，并主要以孔雀石 ($CuCO_3\cdot Cu(OH)_2$) 和石青 ($2CuCO_3\cdot Cu(OH)_2$) 形态存在。在碱性的碳酸盐与重碳酸盐溶液中，这些盐类可

被溶解，并形成 $Na_2[Cu(CO_3)_2]$、$NaH[Cu(CO_3)_2]$等类型的络盐，在这些络盐里，铜则包含在络合阴离子的组成中。

B. B. Щербина 和 Л. И. Игнатова(1955)指出：当用重碳酸钠溶液(含 $NaHCO_3$ 8—9 克/升的特别浓的溶液)处理碳酸铜沉淀时，铜即被溶解，致使溶液带有浅蓝色。磷酸铜(斜方假孔雀石)也可溶解于浓的碳酸钠溶液中，并且 CuO 在溶液中的含量可达 0.166 克/升，P_2O_5 可达 0.118 克/升。

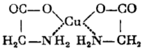
铜络合物的浅蓝色溶液可以通过半透膜(羊皮纸)而扩散，从而说明这种溶液是真溶液，而不是胶体溶液。

所谓螯合物或者"钳形"络合物，是络合物的一种特殊类型。在螯合物中，有机物质的分子好象钳着无机离子。铁、锌、锰、铜等金属的这种化合物都是大家所熟知的。某些螯合物难溶于水，因此，自然界中这种内络合物的形成便降低了金属的迁移能力。另一方面，很多螯合物易溶于水，这就创造了金属迁移的可能性[1]。

螯合物在光照下能分解重金属的氢氧化物。螯合物在植物、动物的生活中起着重大作用，它参与了很多生理过程。叶绿素、血红素、很多酵母、酵素与金属胡敏酸盐均属于螯合物。某些作者认为，风化作用与螯合作用有关，亦即螯合物可以从矿物中吸出金属离子，并将其转变成可移动的形态。

根据 И. Н. Антипова-Каратаева 和 И. Г. Цюрюп (1961)的意见，在灰化土中铁与铝是以螯合物形式移动的。这已为 И. С. Кауричев、Е. В. Кулаков 和 Е. И. Ноздрукова(1958)的试验所证实，试验指出在灰化土与沼泽土中可

1) 氨基乙酸的铜盐可作为内络合物的一个例子：



形成二价铁的可溶性有机络合物。

螯合物中含有的金属可以被土壤的金属阳离子所置换。这些金属对植物是有用的，这可以说是特殊的**螯合物肥料**。

在海水中，甚至在很多其它的强度矿质化水中，除简单的与复杂的离子外，尚有$[NaSO_4]^-$类型的络合物存在。根据C. A. Брусиловский的计算，在海水中这种络合物占有Cl^-之后的第二位，游离的SO_4^{2-}则甚少。天然水化学分析通常的表现形式是呈简单的离子形态（Na^+、K^+、Ca^{2+}、Cl^-、SO_4^{2-}、Mg^{2+}、HCO_3^-等），更正确地说，这并不反映水的实际离子组成。B. И. Вернадский 在其《天然水的历史》一书中已经注意到这一点，不久前，C. A. Брусиловский(1963) 又重新加以强调。

络离子的形成强烈地改变了很多金属的沉淀条件，因而特别要求谨慎地运用象**氢氧化物沉淀**的 pH 这样的物理化学特性。正如已经确定的，双氧铀的氢氧化物$UO_2(OH)_2$沉淀的 pH 为3.8—6.0(与铀在溶液中的浓度有关)。这一资料似乎排除了铀在 pH 高于6的中性与碱性水中移动的可能性，但是由于形成了上面谈到的可溶性碳酸基络合物$[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$与$[UO_2(CO_3)_2(H_2O)_2]^{2-}$，铀在 pH 高于6的水中也是容易迁移的。对大多数金属来说，络合离子的形成提高了氢氧化物沉淀的 pH，一般也提高了溶解度。

络合物的解离有两个阶段：1) 解离成络离子与简单离子；2) 络合阴离子本身的解离。例如，络合物$Na_4[UO_2(CO_3)_3]$的解离是以下列方式进行的：

$$Na_4[UO_2(CO_3)_3] \rightleftharpoons 4Na^+ + [UO_2(CO_3)_3]^{4-}$$

$$[UO_2(CO_3)_3]^{4-} \rightleftharpoons UO_2^{2+} + 3CO_3^{2-}$$

对于第二个反应，根据质量作用定律[1]可写成下式

1) Л. Мак-Клейн, Е.Баллвинкель, Дж. Хюггенс:«核燃烧的化学»。国外著作出版社，1956。

$$\frac{[(UO_2)(CO_3)_3]^{4-}}{[UO_2^{2+}][CO_3^{2-}]^3}=K=10^{18.9}$$

常数K说明了这种络离子的稳定度，并称作**稳定常数**。在络合物化学中往往运用相反的值——**不稳定常数**。稳定常数愈大，不稳定常数愈小，络合离子就愈牢固，其解离成简单离子的能力便愈弱。

A. K. Лисицин (1962) 利用铀的不同化合物的平衡常数的文献资料，推算了在他所研究的地下水中铀元素的存在形态。地下水的温度是20°C，pH 6.6，含有铀4×10^{-6}克/升 (6.7×10^{-8}克原子/升)，Cl^- 1.028克/升，SO_4^{2-} 0.106克/升，HCO_3^- 1.391克/升，Na^++K^+ 0.749克/升，Ca^{2+} 0.311克/升，Mg^{2+} 0.071 克/升。

计算证明，在这种水中实际上没有U^{4+}的化合物，而U^{6+}的化合物是其碳酸基络合物，其比例是：

$$[UO_2(CO_3)_2(H_2O)_2]^{2-}=82\%$$

$$[UO_2(CO_3)_3]^{4-}=18\%$$

不解离的分子

不解离的分子在天然水中有广泛的分布。根据C. A. Брусиловский的计算，在石膏饱和溶液中，当5°C时未解离的$CaSO_4$分子比Ca^{2+}离子多2.5倍。三价铁的氢氧化物的解离反应通常表示成下式：

$$Fe(OH)_3 \rightleftharpoons Fe^{3+}+3OH^-$$

如已知这一反应的解离常数，就可以计算出在中性水中Fe^{3+}的浓度为$10^{-16}-10^{-18}$克离子/升。同时，在中性水中不是以Fe^{3+}离子为主，而是以可溶的不解离分子$Fe(OH)_3$为主。根据同一个作者的计算。在中性水中存在一个Fe^{3+}离子，就

有 3×10^5 个 $[Fe(OH)]^{2+}$ 离子，6×10^6 个 $[Fe(OH)_2]^+$ 离子与 9×10^6 个 $[Fe(OH)_3]$。可溶的不解离金属氢氧化物可能是很多元素迁移的最重要形态之一(Брусиловский, 1963)。

溶 度 积

如果难溶性盐类的溶液与该盐的沉淀呈平衡状态的话，那么，这种溶液就是饱和的。氟化钙的沉淀反应可作为这种例子：

$$Ca^{2+}+2F^- \rightleftharpoons \underset{\downarrow}{CaF_2}{}_{固}$$

根据质量作用定律可以写成：

$$\frac{[Ca^{2+}][F^-]^2}{[CaF_2]_{固}}=K_1$$

或者：

$$[Ca^{2+}][F^-]^2=K_1[CaF_2]_{固}$$

但是，CaF_2 作为固相物质，其浓度是固定不变的，因此，可以写成：

$$[Ca^{2+}][F^-]^2=K$$

换言之，某种矿物的离子的克离子浓度积在其饱和溶液中是一个常量，这个常量即称为溶度积(Пр)[1]。

溶度积在一定温度与一定压力下是不变的，我们以 CaF_2 的溶解度作为典型例子来说明溶度积值的意义。该盐的溶度积等于 $10^{-9.8}$[2]，亦即 $[Ca^{2+}][F^-]^2=10^{-9.8}$。因此，在

1） 如果溶液中物质的分子形成几个相同的离子，则按质量作用定律，该相同离子的数目在溶度积中就具有方次形式。因此 $CaCO_3$ 的溶度积为 $[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$，CaF_2 为 $[Ca^{2+}][F^-]^2$，而 $Fe(OH)_3$ 为 $[Fe^{3+}][OH^-]^3$。

2） 溶度积的计算见第 85 页。

CaF_2的饱和溶液中 Ca^{2+} 与 F^-离子的浓度虽然可以改变，但 Ca^{2+}的克离子浓度与 F^-的克离子浓度的平方之积在25°C时是不变的 ($10^{-9.8}$)。假定 Ca^{2+}在水中的浓度为 10^{-2}克离子/升 (0.40克/升)，那么在该溶液中 F^- 的浓度则为 $10^{-3.9}$ 克离子/升。

$$[F^-]=\sqrt{\frac{10^{-9.8}}{10^{-2}}}=10^{-3.9}$$

当 Ca^{2+}的浓度减少四倍时，F^-的浓度则增加二倍，等等。

从溶度积的规则就引导出这样一种情况，即将某种盐加到另一种较易溶解而又具有与第一种盐相同离子的盐的溶液中，则使第一种盐的溶解度降低。例如，假若 CaF_2 溶液中注入石膏 ($CaSO_4$)溶液的话，氟化钙的溶解度便降低。在硫化物矿床的氧化带中，铅矾 ($PbSO_4$) 的溶解度由于硫酸盐 ($CuSO_4$、$ZnSO_4$等) 过剩而特别低。后者似乎保护着铅矾不致溶解。在其他硫酸盐淋溶后，铅矾的溶解度即可提高。

下列引用的是不同化合物的溶度积 Πp。

溶度积的规则在数量上不适用于易溶物质，但它可用于矿物在水中的溶解度小于0.01克分子/升 (大约＜1克/升) 的条件。

多数矿物具有低的溶解度 (表12)，这决定了溶度积规则在地球化学中的重要作用。

只要知道溶液中一种离子的含量，就能用溶度积大致确定另一种离子的浓度。例如，由该表可以看到，大多数硫化物的溶度积是很小的，在天然水中仅含有负二价硫离子 (S^{2-}) 10^{-10}克离子/升，或者只含有硫 3.2×10^{-9}克/升。CuS 的溶度积等于 8×10^{-37}，亦即：

$$[Cu^{2+}][S^{2-}]=8\times10^{-37}$$

我们把 S^{2-}的浓度$[S^{2-}]$(10^{-10})代入上式，便可得出铜的

某些化合物的溶度积(25°C)

硫化物

Bi_2S_3——1.6×10^{-72}	Sb_2S_5——1×10^{-80}
HgS——4×10^{-58}	NiS[1]——1.4×10^{-24}
CuS——8×10^{-37}	CdS——1×10^{-29}
Cu_2S——2.5×10^{-50}	CoS[1]——2×10^{-27}
Ag_2S——1×10^{-51}	FeS——4×10^{-19}
PbS——1×10^{-29}	MnS[1]——1.4×10^{-15}
Sb_2S_3——4×10^{-29}	(有形的)
	ZnS [1]——8×10^{-26}

硫酸盐

$BaSO_4$——1.1×10^{-10}	$SrSO_4$——2.8×10^{-7}
$PbSO_4$——2×10^{-8}	Ag_2SO_4——7.7×10^{-5}
Hg_2SO_4——5×10^{-7}	$CaSO_4$——6.1×10^{-5}

碳酸盐

Hg_2CO_3——9×10^{-17}	$CuCO_3$——1.4×10^{-10}
$PbCO_3$——1.5×10^{-13}	$SrCO_3$——1×10^{-9}
$CdCO_3$——2.5×10^{-14}	$CaCO_3$——4.8×10^{-9}
Ag_2CO_3——6.2×10^{-12}	$BaCO_3$——8.0×10^{-9}
$CoCO_3$——1×10^{-12}	$NiCO_3$——1.4×10^{-7}
$ZnCO_3$——6×10^{-11}	$MgCO_3$——1×10^{-5}
$FeCO_3$*——2.5×10^{-11}	Li_2CO_3——1.7×10^{-3}
$MnCO_3$——1×10^{-10}	

磷酸盐　砷酸盐　钒酸盐*

$Pb_3(PO_4)_2$——8.2×10^{-43}	$PbHPO_4$——1×10^{-11}
$Zn_3(PO_4)_2$——9.1×10^{-33}	$FeHPO_4$——4×10^{-10}
$Ca_3(PO_4)_2$——3.5×10^{-33}	$CaHPO_4$——5×10^{-6}
$Ba_3(PO_4)_2$——1.8×10^{-29}	$AlPO_4$——1×10^{-6}
Ag_3PO_4——1.8×10^{-20}	Ag_3AsO_4——1×10^{-22}
$FePO_4$——1.3×10^{-22}	

---

1) 表示在18～20°C条件下的溶度积值。

* 此处未列入钒酸盐溶度积数据，系原文所缺——译者。

平衡浓度：

$$[Cu^{2+}]=\frac{8\times10^{-37}}{[S^{2-}]}=\frac{8\times10^{-37}}{10^{-10}}=8\times10^{-27}\text{克离子/升}$$

把克离子浓度换算成克/升，平衡浓度中就含有铜 5×10^{-25} 克/升，亦即化学分析不能测出的微量。然而，天然水一般含有铜 10^{-5}克/升。因此，水中极少量的负二价硫离子实际上完全可以把铜从天然水中沉淀出来。其它硫化物的低溶度积便决定了硫化氢作为其沉淀剂的巨大作用。地表水与地下水中含有不少于 1×10^{-8}—1×10^{-6}克/升的 Cu、Zn、Ni、Co、Fe、Hg。当水中出现 S^{2-}离子（碱性介质中的硫化氢）时，所有这些金属几乎完全从水中沉淀下来。

K. Краускопф 计算了稀有金属的重要化合物——碳酸盐、硫化物、硫酸盐、氯化物与磷酸盐的溶解度(见表12)。CO_3^{2-}的浓度为 10^{-4}克离子/升（6×10^{-3}克/升），负二价硫离子为 10^{-10}克离子/升(3.2×10^{-9}克/升)，硫酸根离子为 10^{-2} 克离子/升（9.6×10^{-1}克/升），氯离子为 10^{-1}克离子/升（3.5 克/升），磷酸根离子为 10^{-9}克离子/升(9.5×10^{-7}克/升)。如已知有关化合物的溶度积，就能计算出金属在饱和溶液中的平衡浓度[1)]。例如，在上述阴离子的相应浓度下，银的平衡浓度分别等于 3.2×10^{-2}、7.5×10^{-19}、3.21 和 2.9×10^{-7}克/升。该表能让我们大致确定在不同盐类的溶液中金属的最大含量。当然，这种计算是有条件的，因为，天然水含有不同的阴离子与阳离子，其中包括不同量的络离子；其温度也是不固定的，等等。但是所有这些计算对分析地球化学资料仍然是有益的，从 K. Краускопф 的计算可以看出，干旱草原与荒漠的一般天然水中（约含 1 克/升），很多金属当其含量为

1) K. Краускопф 所使用的溶度积值与我们引用的不太一致（见 56 页）。这与计算方法不同、原始材料不同以及溶度积甚小时测定的准确度不够有关。

表 12 金属化合物的溶解度

（按 K. Краускопф，1959，并补充换算）

阳离子	CO_3^{2-}		S^{2-}		SO_4^{2-}		Cl^-		PO_4^{3-}	
	10^{-4} 克离子/升	6×10^{-3} 克/升	10^{-10} 克离子/升	3.2×10^{-9} 克/升	10^{-2} 克离子/升	9.6×10^{-1} 克/升	10^{-1} 克离子/升	3.5 克/升	10^{-9} 克离子/升	9.5×10^{-7} 克/升
Ag^+	3×10^{-4}	3.21×10^{-2}	7×10^{-21}	7.5×10^{-19}	3×10^{-2}	3.21	2.8×10^{-9}	2.9×10^{-7}	—	—
Cu^+	—	—	3×10^{-20}	1.9×10^{-18}	—	—	1.8×10^{-7}	1.8×10^{-5}	—	—
Tl^+	—	—	1.1×10^{-7}	2.2×10^{-5}	—	—	1.9×10^{-3}	3.9×10^{-1}	—	—
BiO^+	—	—	1.3×10^{-21}	2.9×10^{-19}	—	—	—	—	—	—
Cu^{2+}	2.5×10^{-6}	1.6×10^{-4}	8×10^{-27}	5×10^{-25}	—	—	—	—	—	—
Be^{2+}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ca^{2+}	4.8×10^{-5}	1.9×10^{-3}	—	—	—	—	—	—	2×10^{-5}	8×10^{-4}
Zn^{2+}	6.0×10^{-7}	3.9×10^{-5}	4.5×10^{-14}	2.9×10^{-12}	—	—	—	—	—	—
Sr^{2+}	7×10^{-6}	6×10^{-4}	—	—	7.6×10^{-5}	6.6×10^{-3}	—	—	5×10^{-5}	4.3×10^{-3}
Cd^{2+}	5.2×10^{-8}	5.8×10^{-6}	1.0×10^{-18}	1.1×10^{-16}	—	—	—	—	—	—
Ba^{2+}	1.6×10^{-5}	2.2×10^{-3}	—	—	1×10^{-8}	1.4×10^{-6}	—	—	2×10^{-7}	2.7×10^{-5}
Hg^{2+}	—	—	1.6×10^{-44}	3.2×10^{-42}	—	—	—	—	—	—
Hg_2^{2+}	9×10^{-13}	3.6×10^{-10}	1×10^{-35}	4×10^{-33}	1×10^{-4}	4×10^{-2}	1.1×10^{-16}	4.4×10^{-14}	—	—
Sn^{2+}	1×10^{-16}	1.2×10^{-14}	—	—	—	—	—	—	—	—
Pb^{2+}	1.5×10^{-9}	3.1×10^{-7}	7×10^{-19}	1.4×10^{-16}	1.3×10^{-6}	2.7×10^{-4}	—	—	1×10^{-12}	2×10^{-10}
Fe^{2+}	2.1×10^{-7}	1.2×10^{-5}	4×10^{-9}	2.2×10^{-7}	—	—	—	—	—	—
Co^{2+}	8×10^{-9}	4.7×10^{-7}	5×10^{-12}	2.9×10^{-10}	—	—	—	—	—	—
Ni^{2+}	1.4×10^{-3}	8.1×10^{-2}	3×10^{-11}	1.7×10^{-9}	—	—	—	—	—	—

注：数字指出，金属离子的最大浓度（克离子/升与克/升）可能存在于表中每列最上面的同一阴离子的溶液中。数字说明了稀溶液在 25°C 和一个大气压力下的特点。

1×10^{-6}—1×10^{-5}克/升时并不发生沉淀。例如，对沉淀硫酸盐必要的离子含量是 Ag^{+}为 3.2 克/升，Pb^{2+}为 2.7×10^{-4}克/升，Sr^{2+}为 6.6×10^{-3}克/升，等等。

因此，硫离子(S^{2-})通常可以将 Cu、Ni、Co 从地表水与地下水中沉淀出来，而硫酸根则不能沉淀这些金属。只是在铅矿的氧化带中，水中的 Pb^{2+}浓度高，才可能形成铅矾($PbSO_4$)。与此相反，PbS 可能出现在有 S^{2-}离子的地方，方铅矿与闪锌矿在煤层中的存在可以证明这一点，很难想象在煤层补给水中有高浓度的铅与锌。这种关系证明，黑海的淤泥富含很多金属的硫化物，而同时则缺乏硫酸盐。计算证明，含有 1×10^{-6}克/升磷酸根离子(PO_4^{3-})的潜水可使铅沉淀，而不能沉淀水中含量为 1×10^{-6}克/升的锌。

为了精确计算溶度积，有必要知道天然水中元素的实际存在形态。这一点我们在前几节已经写过了。如不考虑元素的实际存在形态，就可能发生大的错误——"理论上的结论"与自然界的实际情况不相符合。上面我们已经列举了铁与铀在水中的含量。大多数的其它金属也是如此。**所有关于化合物溶度积的化学计算资料，均应对问题进行地球化学分析予以校正。**

天然水的离子强度

在天然水中，离子的互相作用大都能形成可减弱"质量作用"的电场。这种电场可大幅度地降低相应离子浓度的作用。实际参加反应的物质数量为**有效浓度**或者**活度** (a)。浓度必须乘以系数才得到活度，这个系数即称为活度系数 (f)，因此，$a=fC$。

仅在很稀的溶液中活度系数才等于 1，这时活度就等于

克分子浓度。

溶液的离子强度 μ 给出了关于决定活度系数大小的电场值的概念。

$$\mu=\frac{C_1Z_1^2+C_2Z_2^2+\cdots+C_nZ_n^2}{Z}$$

C_1、$C_2\cdots C_n$ 是各种离子的克离子浓度，而 Z 是相应离子的价数。因此，每种离子的克离子浓度 C 与其价数 Z 的平方之积的和，除以 2，就等于离子强度。已经确定，对于具有相同离子强度的溶液来说，所有带等量电荷的各种离子的活度系数均具有相同的值(表 13)。这个规则可准确保持到 $\mu=0.02$ 以前，并在 μ 增加到 0.2 以前也可以应用。我们以具体例子来研究离子强度的计算。我们取天然水的组成如下(毫克/升)：

Cl^-	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	总矿化度
6.09	244.0	1560.00	504.00	95.16	84.41	2493.66

把毫克/升浓度换算成克离子浓度时（克离子/升），就得到：

Cl^-	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+
0.17×10^{-3}	4.1×10^{-3}	16.25×10^{-3}	12.6×10^{-3}	3.9×10^{-3}	3.67×10^{-3}

我们根据公式知道，这种水的离子强度等于：

$\frac{1}{2}([Cl^-]+[HCO_3^-]+4[SO_4^{2-}]+4[Ca^{2+}]+4[Mg^{2+}]+[Na^+])$
$=\frac{1}{2}(0.17\times10^{-3}+4\times10^{-3}+65\times10^{-3}+50.4\times10^{-3}+15.60\times10^{-3}+3.6\times10^{-3})=0.069$。由表13可知，$Na^+$、$K^+$、$Cl^-$、$HCO_3^-$ 的活度系数为 0.81，而 Ca^{2+}、Mg^{2+}、SO_4^{2-} 为 0.44，活度系数乘克离子浓度就得到该离子在所研究的水中的**有效浓度或活度**：

Cl^-	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+
0.14×10^{-3}	3.32×10^{-3}	7.15×10^{-3}	5.54×10^{-3}	1.71×10^{-3}	3.10×10^{-3}

表 13 在不同离子强度的溶液中离子的活度系数(f)

溶液的离子强度	活度系数		
	一价离子	二价离子	三价离子
0.00	1	1	1
0.001	0.96	0.87	0.72
0.002	0.95	0.81	0.63
0.005	0.92	0.72	0.48
0.01	0.89	0.63	0.35
0.02	0.87	0.57	0.28
0.05	0.81	0.43	0.15
0.1	0.76	0.34	0.084
0.2	0.70	0.24	0.041
0.5	0.62	0.15	0.014

正如所看到的,二价离子的活度大大低于其浓度(SO_4^{2-}的活度为7.15×10^{-3},浓度为16.25×10^{-3},等等)。一价离子的这种差异较小。仅仅对于矿化度极弱的天然水(低于100毫克/升)来说,可以认为其浓度与有效浓度相等。在绝大多数的天然水中,离子强度高达0.005,离子的活度就不等于浓度。因此,在实际上运用质量作用定律与溶度积时,不应当用浓度,而必须用活度。

总之,水的矿化度的增加就降低了离子的活度系数与有效浓度。因此,当向水中加入与难溶性矿物所具有的离子不同的盐类时,难溶性矿物的溶解度就增加。例如,$CaSO_4$在水中的溶解度约等于2克/升,而在0.1 MNaCl溶液中为3.3克/升,就是说其溶解度提高很多。$SrSO_4$的溶解度在出现其它盐类时也有所增长。这种现象在化学上名为**盐效应**。盐效应在研究草原与荒漠特有的盐渍化过程时必须加以考虑(荒漠中的氧化带与次生晕的形成等)。很多金属的迁移强度由于盐效应而可能大大增加。

利用活度的概念可以写成质量作用定律的如下通用式：

$$\frac{a_R^k \cdot a_S^l \cdots a_Q^y}{a_B^n \cdot a_C^m \cdots a_D^z} = K$$

其中，a 是平衡溶液中参加反应的离子或分子 B、C、D、R、$S \cdots Q$ 的活度，而 n、$m \cdots z$、k、$l \cdots y$ 是相应离子或分子的化合数。

天然水中元素浓度对矿物形成的作用

由溶度积的规则可以得出结论：在其他条件相同时，克拉克值高的元素充分供应水以高浓度的离子，因此对这类元素来说就有较大的可能形成矿物。因此，稀有的阴离子大都与主要的阳离子（Ca^{2+}、Mg^{2+}等）相结合，而稀有阳离子（UO_2^{2+}、Li^+、Rb^+等）大都与主要的阴离子（PO_4^{3-}、CO_3^{2-}、SO_4^{2-}等）相结合。元素的低克拉克值便决定了该元素在天然水中的低浓度。由于不能达到溶度积，因而不能形成沉淀。所以在表生带中广泛分布着硫酸盐（硫的克拉克值为 0.05%），而溶解度同它接近的硒酸盐却是稀有的（硒的克拉克值为 6×10^{-5}%）。同时，在草原与荒漠中到处可以遇到硫酸盐，而硒酸盐形成于硒矿床地段。在这里可以遇到 $CaSeO_4$、Na_2SeO_4、$PbSeO_4$（分布广的阳离子—稀有的阴离子），而见不到 Li_2SeO_4、Rb_2SeO_4、$BeSeO_4$、$SrSeO_4$（稀有的阳离子—稀有的阴离子）。稀有的阴离子 CrO_4^{2-} 与广泛分布的阳离子 Pb（硫化物矿床氧化带）、Ca、Mg、K 结合。诸如 Li_2CrO_4、Rb_2CrO_4、Cs_2CrO_4、$SrCrO_4$ 等矿物（阳离子与阴离子都是稀有的）很少形成。当然，离子在溶液中的浓度不仅决定于克拉克值，而且也决定于元素的化学性质，但是克拉克值的作用是非常明显的。稀有元素的低克拉克值与其在天然水中相应的低含量，

是限制其矿物种类数目的原因之一，也是自然界中缺乏在化学试验室已经得到的并在地壳热力学条件下很稳定的很多化合物的原因之一。

A. A. Сауков 计算了各元素分布级中一种元素的平均矿物数目。

表 14 各元素分布级中一种元素的平均矿物数目

(据 A. A. Сауков, 1946)

分布级	重量克拉克 (%)	分布级中一种元素的平均矿物数目	分布级	重量克拉克 (%)	分布级中一种元素的平均矿物数目
Ⅰ	>10	729	Ⅵ	10^{-3}—10^{-4}	23
Ⅱ	1—10	239	Ⅶ	10^{-4}—10^{-5}	28
Ⅲ	10^{0}—10^{-1}	139	Ⅷ	10^{-5}—10^{-6}	23
Ⅳ	10^{-1}—10^{-2}	31	Ⅸ	10^{-6}—10^{-7}	2
Ⅴ	10^{-2}—10^{-3}	28	Ⅹ	$<10^{-7}$	<1

总之，矿物的数量大大少于同级的化学化合物数目。一般说，矿物学家与地球化学家的努力旨在解释现有矿物的形成条件。有必要解释与化学中熟知的化合物相吻合的矿物为什么缺乏。我们建议引进**矿物形成系数** (M) 的概念，这一系数就等于某一级的矿物数目与同级的化学化合物数目之比。

第四章　表生迁移的能量分析

表生过程同任何自然过程一样，本身包含着物质和能量的转化。自然，地球化学应当研究统一迁移过程的物质转化和能量转化。

地球化学的奠基者 В. И. Вернадский 和 А. Е. Ферсман 已经明确了表生作用能量分析的必要性。А. Е. Ферсман 1937 年写道："就我而言，十分明确的是，在现代地球化学和土壤学的各种重要方法中，应当首先用这些过程的能量分析来解决淋溶作用规律、风化作用规律等"(第 423 页)。Б. Б. Полынов (1917, 1934)、Ван Хайз(Van Hise, 1904)、Лис、Мид (Leith 和 Mead, 1915) 和其他学者早就论述过力能学的一般特点。

为了确定表生矿物的存在条件和稳定区域的结构 (Eh-pH 线图和其他线图)，运用化学热力学是有前途的。Р. Гаррелс、К. Краускопф 和其他研究者，在化学热力学的基础上已算出大多数变价元素的稳定区域。用原则上相同的这些方法，能够估计出化学元素在天然水中的存在形态。化学热力学还能确定反应的方向。

目前已充分证实 А. Е. Ферсман 关于能量概念在地球化学中有重大作用的预断。现已清楚查明，运用化学热力学研究原子迁移是可能的和必要的。并且证实了 В. И. Вернадский 早已注意到的自然过程的一个重要特点："……自然反应进行的条件，对于化学工作者来说，在绝大多数情况下是陌生的"(Вернадский, 1925, 第 11 页)。我们在 Д. С. Кор-

жинский 的著作中，可以看到这些思想的进一步发展，他指出："……当研究自然过程时，地质学工作者应该提出并独立解决化学实验室不常见的新的物理化学问题"(Коржинский, 1962，第 4 页)。Д. С. Коржинский 对替换作用过程的研究，引出了关于开放体系的概念，这种体系的特征是具有惰性的和十分活泼的组分。

在表生带，化学反应进行的条件与实验室不同。因此，Д. С. Коржинский 的基本论点对分析这些过程是十分有益的。

用化学热力学分析表生过程，近年来已经取得了相当大的发展。在这方面，我们可以指出 Р. Гаррелс (1962) 的报道，И. И. Гинзбург、Ю. Ю. Бугельский、Ф. А. Летников 及其他作者的论文。

较低的温度和压力，是表生带不同于地壳较深部位的热力学特点。表生带的化学反应，在许多情况下是在接近 1 大气压的常压下进行的。

土壤、风化壳、地表水的温度不超过几十度。这些条件决定着许多反应的速度较小及一系列过程的停滞。

太阳能经常射向地球表面，决定着表生过程的持续性、特有的周期性以及较准确的摆线性。水在自然界的循环、原子的生物循环以及其他许多摆线过程就是这样。

在表生带进行的反应，既有吸能反应，也有放能反应。

光合作用是最重要的吸能反应。在整个表生带的活的有机体中，由于光合作用及其他合成过程而形成了极大数量的有机化合物。这些有机化合物的大部分，仅在有生命的物质中才是稳定的。这就给了 В. И. Вернадский 进行计算的根据——在活的有机体中存在着区别于无生命自然界的特殊的热力学条件。一切有机化合物贮藏的能量都很丰富，这种能

量可以从不同途径自有机化合物中释放出来。

水的蒸发是另一极重要的吸能过程，水在地球上的循环同水的蒸发有关，因而原子的全部水迁移过程也同水的蒸发有关。溶解、冰的熔化、岩石的机械粉碎、解吸作用及许多其他现象，也都属于吸能(吸热)过程。

上述每一吸能过程，在表生带都有与其相反的放能(主要以热的形式)过程。有机体的呼吸(在广义上)，是光合作用的相反过程，它伴随着有机物质的氧化，并从有机物质中释放出所积蓄的能量。

煤矿、干草垛的自燃、富含有机质的岩层地段的地温梯度较高，均说明有机物质分解时有相当大的热量放出。

在有机物质的矿化过程中，不只是以热的形式放出能量。而且能够以化学能的形式，亦即以形成具有高化学活性的物质放出能量。首先，有机物质最普遍的分解产物二氧化碳气，就是这样的。由于二氧化碳气溶解于天然水中，致使天然水的化学活性大大提高，从而促进了石灰石及其他碳酸盐岩石的溶解与硅酸盐的风化。有机物质的分解产物胡敏酸，也是化学风化的重要动因。胡敏酸在某些地方可使天然水的 pH 降到 4，从而造成天然水的高腐蚀性。有机物质的这种分解产物，同硫、磷及其他元素的矿质化合物一样，在化学方面是高活性的。

水蒸汽的凝结和液态水的冻结(放热)，是同水的蒸发和冰的溶化相反的现象。岩石的硬化作用、物质在溶液中的结晶作用、吸着作用及其他许多过程，都伴随着能量的放出。然而这些过程的地球化学意义，要比有机物质矿化的影响小得多，因为这时不发生化学能在天然水中大量的富集。

总之，表生带中这一对吸能和放能的矛盾过程，是彼此密切联系而又相互制约的。这些过程在同一体系中同时进行，

并构成统一的表生过程。吸能和放能过程的关系，在表生带的各别环境中是不同的。吸能反应(光合作用等)在景观中占优势，这里的原子全部被太阳能所充满，而在放能过程占优势的表生带的较深部位，原子又放出太阳能。不过，在表生带到处都有生命存在，而且都可观察到两类相反的过程。

正如大家所知道的，经典热力学主要是研究封闭体系。封闭体系的特征是，该体系同周围环境没有物质交换(可以发生热能交换)。经典热力学的基本公式，适用于可逆过程和平衡体系。表生带的一切地方，都是同周围环境有物质和能量交换的**开放体系**。持续的太阳能流，决定着温度的变化、元素的迁移及不存在化学平衡的现象。

在表生带的一些个别部分，化学平衡反而是完全可能的。“镶嵌平衡”在这里尚有较广泛的分布，这个概念是由 Д. C. Коржинский(1957，1962)建立的。Д. C. Коржинский 指出，体系在整体上可以是不平衡的，其中可以进行着温度、压力、物质浓度均不同的固定过程。然而，这些参数*在每一点上均具有十分确切的定值。“自然，在每一点上，最终应在同该点条件相适应的共存相之间建立化学平衡。假若过程不是固定不变的，而参数的改变又比建立局部平衡要慢，则在每一单独取的单元地段中将维持局部平衡的状况。这样，我们就得出关于在不平衡体系中可能存在‘镶嵌平衡’或者‘局部平衡’的概念”(Коржинский，1962，第 8 页)。

镶嵌平衡想必可以说明流动的地下水层及岩石间隙溶液的特性。但是，在风化壳、土壤、地表水中有一系列情况十分可能存在着镶嵌平衡。在河、湖、海的有淤泥的溶液中(成岩作用)，在风化壳的深层，在盐湖水及其他环境中，也可能有镶

---

* 指温度、压力、浓度等——译者。

嵌平衡。

化学亲合力

在研究表生过程时，经常发生关于某种化学反应在一定温度、压力、浓度下可否自发进行的问题。这个问题用实验解决常常是不可能的，因而根据热力学原理对此进行理论分析具有特别大的意义。在化学中，这一任务的解决，要靠化学亲合力的测定。化学亲合力，即元素彼此构成化合物的能力。譬如，在大气的自由氧与黄铁矿之间有相当大的化学亲合力；可以遇到黄铁矿的自发氧化反应。相反，在表生条件下的天然金与氧之间没有亲合力，彼此并不发生反应。然而，正如下面将指出的，不相互作用并不总是意味着没有化学亲合力，所谓的抑制性反应(参阅下面)，可以有大的化学亲合力之值。化学亲合力的概念，同一定的温度和压力有关。所以，在表生带的低温下可以缺乏亲合力，而在高温高压的深成条件下又可具有亲合力。例如，氧化铁和氧化钛在表生带不相互作用，亦即它们彼此缺乏化学亲合力；但在岩浆条件下，氧化铁和氧化钛可发生反应，并形成钛铁矿($FeTiO_3$)及其他矿物。

在上一世纪的后半叶，M. Бертло (1867)发表了关于反应的热效应是化学亲合力的量度的推测。И. Котюков 对所谓 Бертло-Томсен 定则的这个论点给出了最合适的表述：“从该体系所有可能发生的反应中，将进行放热最大的反应”(Котюков, 1933, 第72页)。这个定则经常被使用着，特别是对低温时在凝聚体系(即不含有气体的体系)中进行的不可逆反应。

当硫化物氧化时，可放出大量的热，因此推测硫化物对氧有高度的化学亲合力，并且容易被氧化。硫、硫化氢、氧化亚

铁的氧化作用的特点是热效应小。计算表明，金的氧化应该伴随着热的吸收，实际上，我们知道金是贵金属，在表生带不发生氧化。

B. Нернст 分析了 Бертло-Томсен 定则的实用性。他指出，虽然 Бертло-Томсен 定则并不是自然界的规律，但在实际上它常常是十分适用的。

B. Нернст 注意到，化学亲合力同反应热是经常符合的(特别是对固态物质)。

B. И. Вернадский、С. Курбатов、А. Е. Ферсман 均指出，Бертло-Томсен 定则适用于矿物的形成过程。

然而，在表生带可以看到同 Бертло-Томсен 定则不符合的过程。许多反应的方向决定于反应物质的浓度，也就是说，这些反应是可逆的，它们可以正向和反向进行。盐的溶解和沉淀的反应就是这样：

$$\underset{(\text{固})}{CaCO_3\downarrow} + H_2O + CO_2 \rightleftharpoons Ca(HCO_3)_2$$

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons \underset{(\text{固})}{BaSO_4\downarrow}$$

大家知道，化学中许多吸热反应是自发进行的。这一切，使化学家已经得出了结论：反应的热效应并不是化学亲合力的准确指标，而且在一系列情况下往往不能评定化学亲合力。

在比 Бертло-Томсен 的工作稍晚，Гиббс (1878) 和 Гельмгольц (1884) 正确地解决了关于化学亲合力的问题。Вант-Гофф (1885) 把这些概念用适当的数学式表达出来，并指出反应的热效应不是化学亲合力的量度，而在等温可逆过程条件下化学亲合力[1] 可以完成的最大功才是量度化学亲合力的标志。依靠化学反应可实际作功，就表明在原电池中可

---

1) "力"和"化学亲合力"术语的运用，在文献中如此根深蒂固显然是不妥当的。А. Раковский (1939)在其物理化学教科书中已说明过这一点。

依靠进行的化学反应而放出电能。电能可随后转化成其他的能量形式，其中包括机械功。在原电池中进行的反应是接近可逆的，因而可用它测定化学亲合力的功。

在所研究的可逆过程中，化学亲合力的功决定于反应本身的性质、温度、物质的初始浓度。在一定的温度和压力下，化学亲合力的功 A 即等压位增量的负值，等压位增量以符号 ΔZ 表示。

$$A=-\Delta Z \quad 或者 \quad \Delta Z=-A$$

正如前面研究过的情况那样(参看第三章)，我们把一定压力 p、一定温度 T 时进行的可逆反应，表示成如下总的公式：

$$nB+mC+\cdots \rightleftharpoons kR+lS+\cdots$$

这意味着 n 克分子 B 物质和 m 克分子 C 物质等参加反应，而且在反应过程中形成 k 克分子 R 物质和 l 克分子 S 物质等。这时在所研究的体系中，物质 B、C、$\cdots$ R、$S\cdots$的量是如此之大，以致在反应过程中消耗 n 克分子 B 物质，m 克分子 C 物质等，并不在体系的组成及存在条件上反映出来。在开始反应以后，经过若干时间将达到化学平衡状态，亦即正、逆反应速度相等。我们用 a_B、a_C、a_R 等表示平衡状态时的物质活度。

根据化学热力学，这时该反应的等压位增量ΔZ 将等于：

$$\Delta Z=RT\ln\left[\frac{a_R'^k\cdot a_S'^l\cdots}{a_B'^n\cdot a_C'^m\cdots}\right]-RT\ln\left[\frac{a_R^k\cdot a_S^l\cdots}{a_B^n\cdot a_C^m\cdots}\right]$$

这个方程式右面第一个数中的活度即反应开始时不平衡的活度 (a')，而第二个数中的活度则为达到平衡以后的活度 (a)。

如果 ΔZ 值是负的，则反应可能是自发过程；如果是正的，则不可能是自发过程。但从此并不能得出如下结论：当 ΔZ 为负值时，反应在实际上将总是可以实现的。热力学不能

肯定这一问题。负的等压位* 仅仅表明，如果反应开始的话，该反应将以什么方向进行。

我们已经知道，式$\frac{a_R^k \cdot a_S^l \cdots}{a_B^n \cdot a_C^m \cdots}$是以符号$Kp$表示的化学反应在一定压力下的平衡常数。因此，$\Delta Z$的方程式可改写为如下形式：

$$\Delta Z = RT\ln\left[\frac{a_R'^k \cdot a_S'^l \cdots}{a_B'^n \cdot a_C'^m \cdots}\right] - RT\ln Kp$$

其中R是通用气体常数，等于 4987 卡/度**，T是绝对温度。如果物质B、C、R、S等的初始活度等于 1 个单位，那么方程式右面的第一个数变为零（因为$\ln 1 = 0$），方程式就具有较简单的形式。这时的等压位之值，在 25 ℃(298°K) 时取名为标准等压位，并以符号ΔZ^0表示。这样，$\Delta Z^0 = -RT\ln Kp$，其中$T = 298°$。代入R、T值，并将自然对数变成十位对数，我们即得下列公式：

$$\Delta Z^0 = -1.364\ \lg Kp$$

反应的最大功和等压位的总公式，可表示如下：

$$-A = \Delta Z = RT\ln\left[\frac{a_R'^k \cdot a_S'^l \cdots}{a_B'^n \cdot a_C'^m \cdots}\right] + \Delta Z^0$$

在物理化学、热力学的手册和教科书中，有许多无机物质的标准等压位。在这方面，В. М. Латимер(1954)、М. Х. Карапетьянц 和 М. Л. Карапетьянц (1961) 的书是特别有价值的。Ф. А. Летников 综合了 340 种矿物的ΔZ^0的数据(部分数据是由这位作者计算的)。当知道ΔZ^0值（从表中)及物质的初始活度时，就能按上面援引的公式计算其等压位(反应的最大功)，从而可判断出在该条件下的反应方向及反应物之间

* 严格地说，以下所有提到的等压位都是指等压位增量ΔZ；理论上的等压位Z尚无法确定——译者。

** R的单位应改为“卡/度·克分子”——译者。

的化学亲合力。在表 15 和表 16 中，援引了一系列离子和化合物的标准等压位。我们将以氟化钙 CaF_2 沉淀反应为例来进行研究。假定反应机制同以下方程式相符合：

$$\underset{(溶液)}{Ca^{2+}} + \underset{(溶液)}{2F^-} \rightleftharpoons \underset{(固)}{CaF_2}$$

参与该反应的物质的 ΔZ^0 值，我们可在 B. M. Латимер (1954)的书中找到(参看表 15，表 16)：

$$\Delta Z^0_{Ca^{2+}} = -132.18$$

$$\Delta Z^0_{F^-} = -66.08$$

$$\Delta Z^0_{\underset{(固)}{CaF_2}} = -277.7$$

表 15　离子的标准等压位*

(据 Латимер, 1954)

阳离子			
Li^+	−70.22	Cr^{3+}	−51.5
Na^+	−62.589	$Cr(OH)^{2+}$	−103.0
K^+	−67.46	Mn^{2+}	−54.4
Rb^+	−67.45	Mn^{3+}	(−19.6)
Cs^+	−67.41	Fe^{2+}	−20.30
Be^{2+}	−85.2	Fe^{3+}	−2.53
Be_2O^{2+}	−218	$Fe(OH)^{2+}$	−55.91
Mg^{2+}	−108.99	$Fe(OH)_2^+$	−106.2
Ca^{2+}	−132.18	Ce^{3+}	−171.75
Sr^{2+}	−133.2	$Ce(OH)^{3+}$	−188.9
Ba^{2+}	−134.0	$Ce(OH)_2^{2+}$	−245.2
Al^{3+}	−115.0	Co^{2+}	−12.8
Sc^{3+}	−143.7	Co^{3+}	28.9
Y^{3+}	−164.1	Ni^{2+}	−11.53
La^{3+}	−174.5	Cu^+	12.0
Th^{4+}	−175.2	Cu^{2+}	15.53
U^{4+}	−138.4	$Cu(NH_3)^+$	−2.8
UO_2^+	−237.6	$Cu(NH_3)_2^+$	−15.6

UO_2^{2+}	−236.4	$Cu(NH_3)_4^{2+}$	−40.8
Zr^{4+}	−141	Ag^+	18.430
ZrO^{2+}	−200.9	Au^+	39.0
V^{3+}	−60.6	Au^{3+}	103.6
$V(OH)^{2+}$	−112.8	Zn^{2+}	−35.184
$V(OH)_4^+$	−256	$Zn(NH_3)_4^{2+}$	−73.5
$Zn(OH)^+$	−78.8	Tl^{3+}	+50.0
Cd^{2+}	−18.58	In^{3+}	−23.7
$Cd(NH_3)_4^{2+}$	−53.73	$In(OH)^{2+}$	−55.5
Hg^{2+}	39.38	Sn^{2+}	−6.275
Hg_2^{2+}	36.35	Sn^{4+}	0.65
Ga^{3+}	−36.6	Pb^{2+}	−5.81
$GaOH^{2+}$	−89.8	Pb^{4+}	72.3
$Ga(OH)_2^+$	−142.1	NH_4^+	−19.00
Tl^+	−7.755		

阴离子

BeO_2^{2-}	−155.3	CrO_4^{2-}	−176.1
$Be_2O_3^{2-}$	−298	MoO_4^{2-}	−218.8
BO_2^-	−169.6	WO_4^{2-}	−220
$H_2BO_3^-$	−217.6	$CuCl_2^-$	−57.9
$B_4O_7^{2-}$	−616.0	$Cu(CO_3)_2^{2-}$	−250.5
AlO_2^-	−204.7	$AuCl_4^-$	−56.2
$H_2AlO_3^-$	−255.2	ZnO_2^{2-}	−93.03
$UO_2(CO_3)_3^{4-}$	−640.0	HgS_2^{2-}	11.6
$UO_2(CO_3)_2(H_2O)^{2-}$	−622.0	$HgCl_4^{2-}$	−107.7
$HZrO_3^-$	−287.7	$HgBr_4^{2-}$	−83.0
VO_4^-	−203.9	GaO_3^{2-}	−148
$HV_6O_{17}^{3-}$	−1132	$H_2GaO_3^-$	−178
$H_2V_6O_{17}^{2-}$	−1135	HCO_3^-	−140.31
$V_4O_9^{2-}$	−665.3	CO_3^{2-}	−126.22
$H_2V_{10}O_{28}^{4-}$	−1875.2	$H_3SiO_4^-$	−236.8
$HV_{10}O_{28}^{5-}$	−1875.3	$HGeO_3^-$	−170
$V_{10}O_{28}^{6-}$	−1862.4	GeO_3^{2-}	−152.8

阴离子　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　续表 15

$Cr_2O_7^{2-}$	−315.4	$HSnO_2^-$	−98
$HCrO_4^-$	−184.9	HS^-	3.01
$Sn(OH)_6^{2-}$	−310 5	HSO_3^-	−126.0
$HPbO_2^-$	−81.0	HSO_4^-	−179.94
NO_2^-	−8.25	Se^{2-}	42.6
NO_3^-	−26.43	SeO_3^{2-}	−89.33
PO_4^{3-}	−245.1	SeO_4^{2-}	−105.42
HPO_3^{2-}	−194.0	HSe^-	23.5
HPO_4^{2-}	−261.5	$HSeO_3^-$	−98.3
$H_2PO_4^-$	−271.3	$HSeO_4^-$	−108.2
AsO_2^-	−83.7	Te^{2-}	52.7
AsO_4^{3-}	−152	Te_2^{2-}	38.75
$HAsO_4^{2-}$	−169	HTe^-	37 7
$H_2AsO_4^-$	−178.9	TeO_3^{2-}	−108.0
SbO_2^-	−82.5	F^-	−66.08
SbS_3^{2-}	(−32)	HF_2^-	−137.5
S^{2-}	22.1	Cl^-	−31.350
S_2^{2-}	21.8	Br^-	−24.574
SO_3^{2-}	−116.1	BrO_3^-	(−5.0)
SO_4^{2-}	−177.34	I^-	−12.35
$S_2O_3^{2-}$	−124.0	I_3^-	−12.31
$S_2O_4^{2-}$	−143.4	IO_3^-	−32.25
$S_2O_5^{2-}$	−189		
$S_2O_6^{2-}$	−231		
$S_2O_8^{2-}$	−262		
$S_3O_6^{2-}$	−229		
$S_4O_6^{2-}$	−244.3		

注：括号中的值，是由近似估计方法得出的。

* 表中数据的单位是千卡/克离子——译者。

我们由此可以算出 CaF_2沉淀反应的标准等压位：

$$\Delta Z^0_{反应}=\Delta Z^0_{CaF_2}-\Delta Z^0_{Ca^{2+}}-2\Delta Z^0_{F^-}$$
$$=-277.7-(-132.18)-2(-66.08)$$
$$=-13.36$$

所得的结果表明，当钙离子和氟离子的活度均等于 1 个

表 16 化合物的标准等压位*

(据 Латимер, 1954)

化学式	晶体的	水中的	化学式	晶体的	水中的
		砷酸盐			
KH_2AsO_4	−237.0	—	$Sr_3(AsO_4)_2$	−770.1	—
$Mg(AsO_4)_2$	−679.3	—	H_3AsO_3	—	−152.94
$CaHAsO_4 \cdot H_2O$	−363	—	H_3AsO_4	—	−183.8
		钨酸盐			
$FeWO_4$	−250.4	—	$BaWO_4$	−373.6	—
$CaWO_4$	−368.7	—	Ag_2WO_4	−206.0	—
$SrWO_4$	−366 5	—			
		碳酸盐			
Li_2CO_3	−270.66	−266.66	$MnCO_3$	−195.4	—
Na_2CO_3	−250.4	−251.4	$MnCO_3$ (沉淀)	−194.3	—
$NaHCO_3$	−203.6	−202.89	$FeCO_3$ 菱铁矿	−161.06	—
K_2CO_3	−255.5	−261.2	$CoCO_3$	−155.57	—
Rb_2CO_3	−249.3	—	UO_2CO_3	−377.0	—
Cs_2CO_3	−243.6	−261.0			
$CsHCO_3$	−198.8	—	$NiCO_3$	−147.0	—
H_2CO_3	—	−149.0	$CuCO_3$	−123.8	—
			Ag_2CO_3	−104.48	—
$MgCO_3$	−246	—	$ZnCO_3$	−174.8	—
$CaCO_3$ 方解石	−269.78	—	$CdCO_3$	−160.2	—
$CaCO_3$ 霰石	−269.53	—	Hg_2CO_3	−105.8	—
$SrCO_3$	−271.9	—	$PbCO_3$	−149.7	—
$Sr(HCO_3)_2$	−295	—	$PbOPbCO_3$	−195.6	—
$BaCO_3$	−272.2	—	$2PbOPbCO_3$	−242	—
			$Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$	−409.1	—
		硝酸盐			
$LiNO_3$	−93.1	−96.63	$Mg(NO_3)_2$	−140.63	—
$NaNO_3$	−87.45	−89.00	$Ca(NO_3)_2$	−177.34	—
KNO_3	−93.96	—	$Sr(NO_3)_2$	−186	—
$RbNO_3$	−93.3	−93.86	$Ba(NO_3)_2$	−190.0	—
$CsNO_3$	−94	−93.82	HNO_3	−19.1	−26.43

续表 16

化　学　式	晶体的	水中的	化　学　式	晶体的	水中的
		氧　化　物			
MgO	-136.13	—	MoO_2	-117.3	—
MgO(细碎)	-135.31	—	MoO_3	-161.95	—
CaO	-144.4	—	WO_3	-182.47	—
SrO	-133.8	—	Mn_2O_3	-212.3	—
BaO	-126.3	—	FeO	-58.4	—
Al_2O_3 α-刚玉	-376.77	—	Fe_2O_3	-177.1	—
$Al_2O_3 \cdot H_2O$	-435	—	Fe_3O_4	-242.4	—
$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	-547.9	—	Co_3O_4	-179.4	—
La_2O_3	-426.9	—	CuO	-30.4	—
ThO_2	-278.4	—	Cu_2O	-34.98	—
TiO_2 金红石	-203.8	—	Ag_2O	-2.586	—
TiO_2(水合物)	-196.3	—	AgO	2.6	—
$FeTiO_3$	-268.9	—	HgO (红)	-13.990	—
ZrO_2	-244.4	—	HgO (黄)	-13.959	—
HfO_2	-258	—	CO_2 (气)	-94.2598	-92.31
V_2O_3	-271	—	SiO_2	-192.4	—
V_2O_4	-318	—	SiO_2 方英石	-192.1	—
V_2O_5	-344	—	SiO_2 磷石英	-191.9	—
Nb_2O_4	-362.4	—	SiO_2 玻璃	-190.9	—
Nb_2O_5	-432	—	GeO_2 (沉淀)	-127	—
Ta_2O_5	-470.6	—	SnO_2	-124.2	—
Cr_2O_3	-250.2	—	$As_2O_5 \cdot 4H_2O$	(-411.1)	—
PbO (红)	-45.25	—	Sb_2O_5	-200.5	—
PbO (黄)	-45.05	—	Bi_2O_3	-118.7	—
PbO_2	-52.34	—	SO_2 (气)	-71.79	—
Pb_3O_4	-147.6	—	SO_3 (气)	-88.52	—
NO_2 (气)	-12.39	—	SeO_2	-41.5	—
As_2O_5	-184.6	—			
		碱			
$Be(OH)_2$ α	—	-196.2	$Ca(OH)_2$	-214.33	—
$Be(OH)_2$ β	—	-195.5	$Mn(OH)_3$	-181	—
$Mg(OH)_2$	-199.27	—	$Fe(OH)_2$	-115.57	—

化 学 式	晶体的	水中的	化 学 式	晶体的	水中的
$Fe(OH)_3$	−166.0	—	$Cr(OH)_3$ (水化)	−205.5	—
$Ce(OH)_3$	−311.63	—	$Mn(OH)_2$ (沉淀)	−146.9	—
$Sr(OH)_2$	−207.8	—	$Co(OH)_2$	−109.0	—
$Ba(OH)_2$	−204.7	—	$Co(OH)_3$	−142.6	—
$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	−666.8	—	$Ni(OH)_2$	−108.3	—
$Al(OH)_3$ (无定形)	—	−271.9	$Pd(OH)_2$	−72	—
$Sc(OH)_3$	—	−(293.5)	$Cu(OH)_2$	−85.3	—
$Y(OH)_3$	—	−307.1	$Au(OH)_3$	−69.3	−61.8
$La(OH)_3$	—	−313.2	$Zn(OH)_2$	−132.6	—
$Th(OH)_4$	−379	—	$Cd(OH)_2$	−112.46	—
$U(OH)_3$	(−263.2)	—	$Hg(OH)_2$	—	−65.70
$U(OH)_4$	(−351.6)	—	$Ga(OH)_3$	−199	—
$TiO(OH)_2$	−253.0	—	$Tl(OH)$	−45.5	—
$ZrO(OH)_2$	−311.5	—	$Tl(OH)_3$	−123.0	—
$Zr(OH)_4$	−370	—	$In(OH)_3$	−182	—
$Hf(OH)_4$	(−325.5)	—	$Sn(OH)_2$	−117.6	—
$V(OH)_3$(沉淀)	−218.0	—	$Sn(OH)_4$	−227.5	—
$VO(OH)_2$ (沉淀)	−213.6	—	$Pb(OH)_2$	−100.6	—
			NH_4OH	—	−63.05
$Cr(OH)_3$	−215.3	—	$Bi(OH)_3$	−137	—
硒酸盐和硒酸					
$PbSeO_4$	−122.0	—	H_2SeO_4	—	−105.42
Ag_2SeO_4	−68.5	—	H_2SeO_3	—	−101.8
硒 化 物					
FeSe	−13.9	—	ZnSe	−34.7	—
PbSe	−15.4	—	CuSe	−7.9	—
Tl_2Se	−19.8	—	H_2Se (气)	17.0	18.4
硅 酸 盐					
Li_2SiO_3 (玻璃)	−356.1	—	$KAlSi_3O_8$	−856.0	—
Na_2SiO_3	−341	—	$KAlSi_3O_{10}(OH)_2$	−1298	—

续表 16

化学式	晶体的	水中的	化学式	晶体的	水中的
H_2SiO_3	−244.5	—	$CaSiO_3$ 硅灰石	−358.2	—
H_4SiO_4	—	−300.2	Ca_2SiO_4 (β)	−512.7	—
$BaSiO_3$	−338.7	—	Ca_2SiO_4 (γ)	−513.7	—
Ba_2SiO_4	−470.6	—	$SrSiO_3$	−350.8	—
Al_2SiO_5 红柱石	−607.8	—	$SrSiO_4$	−495.7	—
Al_2SiO_5 (蓝晶石)	−607.0	—	$MnSiO_3$	−283.3	—
			$FeSiO_4$	−319.8	—
Al_2SiO_5 硅线石	−615.0	—	$ZnSiO_3$	−274.8	—
$Al_2Si_2O_5(OH)_4$ 高岭石	−883.0	—	$PbSiO_3$	−239.0	—
			$PbSiO_4$	−285.7	—
$CaSiO_3$ 假硅灰石	−357.4	—			
		硫酸盐			
Li_2SO_4	−316.6	−317.78	$CsAl(SO_4)_2\cdot 12H_2O$	−1218.5	—
Na_2SO_4	−302.78	−302.52			
K_2SO_4	−314.62	—	H_2SO_3	—	−128.59
Rb_2SO_4	−312.8	−312.24	H_2SO_4	—	−177.34
Cs_2SO_4	−310.7	−312.16	$MnSO_4$	−228.48	—
$MgSO_4$	−280.5	—	$Mn_2(SO_4)_3$	−580.9	—
$SrSO_4$	−318.9	—	$Fe(SO_4)$	−198.3	—
$BaSO_4$	−323.4	—	$FeSO_4\cdot 7H_2O$	−597	—
$RaSO_4$	−326.0	—	$CoSO_4$	−180.1	—
$CaSO_4$(硬石膏)	−315.56	—	$CdSO_4\cdot H_2O$	−254.84	—
$CaSO_4$ (α)	−313.52	—	$CdSO_4\cdot \frac{8}{3}H_2O$	−349.63	—
$CaSO_4$ (β)	−312.46	—	$BeSO_4$	−260.2	—
$CaSO_4\cdot \frac{1}{2}H_2O$ (α)	−343.02	—	$NiSO_4$	−184.9	—
			$NiSO_4\cdot 6H_2O$	−531.0	—
$CaSO_4\cdot \frac{1}{2}H_2O$ (β)	−342.78	—	$CuSO_4$	−158.2	—
			Cu_2SO_4	−156	—
$CaSO_4\cdot 2H_2O$	−429.19	—	$CuSO_4\cdot H_2O$	−219.2	—
$Al_2(SO_4)_3$	−738.99	—			
$Al_2(SO_4)_3\cdot 6H_2O$	−1105.14	—	$CuSO_4\cdot 3H_2O$	−334.6	—
			$CuSO_4\cdot 5H_2O$	−449.3	—
$Y_2(SO_4)_3\cdot 8H_2O$	−1327.3	—	$Cu_4(OH)_6SO_4$	−434.62	—

化学式	晶体的	水中的	化学式	晶体的	水中的
Ag_2SO_4	−147.17	—	UO_2SO_4	—	−418.7
$Cu_4(OH)_6SO_4\cdot 1.8H_2O$	−505.5	—	$UO_2SO_4\cdot 8H_2O$	−586.0	—
			$HgSO_4$	−141.0	—
$Cu_3(OH)_4SO_4$	−345.5	—	Hg_2SO_4	−149.12	—
$ZnSO_4$	−208.31	—	$In_2(SO_4)_3$	−613.4	—
$ZnSO_4\cdot H_2O$	−269.9	—	Tl_2SO_4	−196.8	—
$ZnSO_4\cdot 6H_2O$	−555.0	—	$Sn(SO_4)_2$	−346.8	—
$ZnSO_4\cdot 7H_2O$	−611.9	—	$PbSO_4$	−193.89	—
$CdSO_4$	−195.99	—	$PbSO_4PbO$	−258.9	—
$Zr(SO_4)_2$	−538.9	—			
硫化物					
MoS_2	−53.8	—	Ag_2S (β)	−9.36	—
MoS_3	−57.6	—	ZnS 闪锌矿	−47.4	—
WS_2	−46.2	—	ZnS 纤锌矿	−44.2	—
MnS (绿)	−49.9	—	ZnS (沉淀)	−43.2	—
MnS (沉淀)	−53.3	—	CdS	−33.6	—
FeS (α)	−23.32	—	HgS 朱砂	−11.67	—
FeS_2 黄铁矿	−39.84	—	HgS (黑)	−11.05	—
CoS	−19.8	—	Hg_2S	−1.6	—
NiS (α)	−17.7	—	Tl_2S	−21	—
NiS (γ)	−27.3	—	SnS	−19.7	—
CuS	−11.7	—	PbS	−22.15	—
Cu_2S	−20.6	—	H_2S (气)	−7.892	−6.54
Ag_2S (斜方, α)	−9.62	—			
铬酸盐					
KCr_2O_4	−310.5	—	Ag_2CrO_4	−154.7	—
$CaCrO_4$	−312.8	—	Hg_2CrO_4	−155.75	—
$SrCrO_4$	−315.3	—	$PbCrO_4$	−203.6	—
$BaCrO_4$	−324.0	—			
磷酸盐					
Na_3PO_4	−430.6	—	H_3PO_3	—	−204.8
KH_2PO_4	−339.2	—	$Mg_3(PO_4)_2$	−904	—
H_3PO_4	—	−274.2	$Ca_3(PO_4)_2$ (α)	−929.7	—

化学式	晶体的	水中的	化学式	晶体的	水中的
$Ca_3(PO_4)_2$ (β)	−932.0	—	$Ba_3(PO_4)_2$	−944.4	—
$CaHPO_4$	−401.5	—	$Mn_3(PO_4)_2$ (沉淀)	−683	—
$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	−514.6	—	$FePO_4$	−272	—
$Ca(H_2PO_4)_2$ (沉淀)	−672	—	$Pb_3(PO_4)_2$	−581.4	—
$Sr_3(PO_4)_2$	−932.1	—	$PbHPO_3$	−208.3	—
$SrHPO_4$	−399.7	—			
氟化物					
CaF_2	−277.7	—	CdF_2	−154.8	—
SrF_2	−277.8	—	PbF_4	−178.1	—
BaF_2	−272.5	—	PbF_2	−148.1	—
HF (气)	−64.7	−70.41	SbF_3	−199.8	—
BF_3 (气)	−261.3	—	SeF_6 (气)	−222.0	—
MnF_2	−179	—	TeF_6 (气)	−292.0	—
氯化物					
$AlCl_3$	−152.2	—	$SrCl_2$	−186.7	—
$FeCl_2$	−72.2	—	$BaCl_2$	−193.8	—
$FeCl_3$	−80.4	—	$BaCl_2 \cdot H_2O$	−253.1	—
$CoCl_2$	−65.5	—	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	−309.8	—
$NiCl_2$	−65.1	—	CuCl	−28.2	—
$CuCl_2$	−42	—	AgCl	−26.224	—
NaCl	−91.785	−99.939	$ZnCl_2$	−88.255	—
KCl	−97.592	−98.816	$CdCl_2$	−81.88	−84.3
RbCl	−96.8	−98.8	$HgCl_2$	−44.4	—
CsCl	−96.6	−88.76	$SnCl_2$	−72.2	—
$BeCl_2$	−111.8	—	$SnCl_4$	−113.3	—
$MgCl_2$	−141.57	—	$PbCl_2$	−75.04	—
$CaCl_2$	−179.3	—	HCl (气)	−22.769	−31.35

* 表中数据的单位是千卡/克分子——译者。

单位时 (1 克离子/升，$t=25°C$)，即发生氟化钙沉淀。但这仅对于标准条件才是正确的。

我们看看表生带有代表性的实际浓度*。我们取 Ca^{2+}离子活度等于 10^{-2}克离子/升，而 F^-离子活度等于 10^{-3}克离子/升（相应于 Ca^{2+}0.4克/升，F^- 9×10^{-3}克/升）。这对于富集氟的干旱草原及荒漠的地下水来说是有代表性的。知道了 Ca^{2+}、F^-的活度，就能按下式计算出反应的等压位：

$$\Delta Z = RT\ln\frac{[CaF_2]}{[Ca^{2+}][F^-]^2} + \Delta Z^0$$

$$= 1.364\lg\frac{[CaF_2]}{[Ca^{2+}][F^-]^2} + \Delta Z^0$$

由于 CaF_2 处于固相，浓度$[CaF_2]$可当作1个单位，于是最后的计算公式成如下形式（在25°C时）：

$$\Delta Z = 1.364\lg\{[Ca^{2+}]^{-1}[F^-]^{-2}\} - 13.36$$

代入 Ca^{2+}、F^- 的数据，即得：

$$\Delta Z = 1.364\lg(10^2\times10^6) - 13.36$$
$$= 8\times1.364 - 13.36$$
$$= -2.45$$

这样，反应在该条件下将从左向右进行，即沿沉淀氟化钙的方向进行。

但是，气候湿润、水交换活跃地区的有代表性的弱矿化水，其氟化钙的沉淀条件则不同。我们取钙离子活度等于 10^{-3}克离子/升或者0.04克/升，而氟离子浓度为 10^{-5}克离子/升或者 9×10^{-5}克/升，这时

$$\Delta Z = 1.364\lg\{[Ca^{2+}]^{-1}[F^-]^{-2}\} - 13.36$$
$$= 1.364\lg(10^3\times10^{10}) - 13.36$$
$$= 13\times1.364 - 13.36$$
$$= 17.73 - 13.36$$
$$= +4.37$$

* 原文对浓度与活度有时未加以严格区分——译者。

在这种条件下不发生氟化钙的沉淀作用，即在湿润气候地区的弱矿化水中，没有沉淀氟化钙及形成表生氟石的条件。相反，这样的水将会溶解氟石[1]。

这个简单的例子表明：判断自然过程的方向，应当用反应的实际等压位ΔZ，而不应当用同"标准条件"相应的标准等压位ΔZ^0。

我们注意到，在一系列情况下可以从溶度积进行类似的计算，正如下面所看到的，溶度积同ΔZ值有简单的依从关系。P. Гаррелс (1962) 援引了计算固态物质反应的标准等压位的例子：

$$PbCO_3 + CaSO_4 \rightleftharpoons PbSO_4 + CaCO_3$$

$$\begin{aligned}\Delta Z^0_{\text{反应}} &= \Delta Z^0_{PbSO_4} + \Delta Z^0_{CaCO_3} - \Delta Z^0_{CaSO_4} - \Delta Z^0_{PbCO_3} \\ &= (-193.89) + (-269.78) \\ &\quad -(-149.7) - (-315.56) \\ &= +1.59\ \text{卡}^{*}\end{aligned}$$

从这些数据可以得出结论，白铅矿和硬石膏比铅矾和方解石更为稳定（在$T=25°C, P=1$大气压时）。

等压位可用来说明一定压力下进行的反应。假若反应是在一定体积中进行的，则化学反应的最大功之值将给出另一函数概念——等容位。等容位用符号ΔF表示，并可称为"自由能"**。等温可逆反应的ΔF值，可从与ΔZ方程式类似的

1) 由于这里所指的是最简单的"理想"条件，因而这种估计是有条件的。准确的计算必须考虑到元素在水中的存在形态（络离子、胶体等）、活度和温度。然而我们得到的如下结论是接近真实的：关于氟石沉淀的条件，在干旱气候中比在湿润气候中更为有利。

* 应改为+1.59千卡/克分子——译者。

** 严格地说，等容位的符号应该是F，而不是ΔF。当然，我们能确定的只是热力学状态函数的增量，如ΔF、ΔZ等；而状态函数本身如F、Z等尚无法确定。另外，在物理化学文献中，自由能有时是指吉布斯函数，即本书的等压位Z。

式中确定：

$$-A=\Delta F=RT\ln\frac{a'^{k}_{R}\cdot a'^{l}_{S}\cdots}{a'^{n}_{B}\cdot a'^{m}_{C}\cdots}-RT\ln K_{c}$$

其中 K_c是反应在一定体积条件下的平衡常数。

在凝聚体系(即没有气相的体系)中，反应的 ΔZ 与 ΔF 值是接近的。

总之，化学反应在该条件下能否实现，决定于等压位的符号：如果等压位是负值，则可能是自发反应；如果是正值，则不可能是自发反应（即其逆反应可能是自发反应）；如果等压位等于零，则体系到达化学平衡。

负的 ΔZ 值，并不总是意味着反应能实际进行。反应可因不同障碍而停滞，因而出现复杂的“停滞性”平衡体系，这种体系在表生带是十分突出的。为了消除反应的停滞，往往只要克服低温“势垒”就够了。

例如，含碳物质被空气的自由氧所氧化，是具有高度热效应的反应。毫无疑义，这一反应的化学亲合力（反应的最大功）之值是高的。然而在表生带的条件下，由于温度低，这个反应的速度极小，并且在相当长的时间里，碳在露头上实际保持着不氧化的状态。为了引起剧烈反应，必须大大地提高温度（几百度）。

但从上述情况并不能得出结论：在表生带不会进行等压位增加的化学反应。考虑到从外界加入的能量，等压位增加的反应仍然可能不自发地进行。例如光合作用就是不自发进行的等压位增加的反应[1]。

1) 在Ю. Ю. Бугельский(1963) 的著作中，对等压位的运用有重要的见解。他认为，硫化物氧化开始阶段的反应(形成硫酸盐及氢氧化物)具有负的 ΔZ，因而在任何气候中都能自发进行。氧化带形成后期的反应以正的 ΔZ 值为特征，并仅在热带气候而温度又在上升的条件下才能进行，于是在热带就分布着相应的矿物。这种假说需要较严格的根据和精确的计算。

当确定了化学亲合力的正确量度（对等压反应用ΔZ，对等容反应用ΔF量度化学亲合力）时，才揭露出 Бертло-Томсен 定则的意义。看来，在低温条件下，反应的热效应同化学亲合力是彼此接近的。

因此，表生带的反应的热效应，的确可用于粗略估计某种过程的可能性。表 17 援引了某些反应的标准热效应(ΔH^0)及标准等压位(ΔZ^0)。这些数据是在十分确定的反应条件下得到的，这些条件是：S^{2-}、Cu^{2+}、CO_3^{2-}、PO_4^{3-} 等离子存在于水中，离子活度均等于 1，温度为 25°C。这些条件总的说同天然条件是有距离的。在天然条件下，HCO_3^-比CO_3^{2-}多，HS^-比S^{2-}多，铜及其他金属通常形成水化离子型的络合物，而不是Cu^{2+}类型的简单阳离子（参看第三章"络离子"一节）。遗憾的是，我们没有许多矿物的沉淀反应机制的准确资料，也没

表 17　在等压条件下某些反应的标准热效应(ΔH^0)及标准等压位(ΔZ^0)

反　　应	ΔH^0	ΔZ^0
$Cu^{2+}+S^{2-}\rightleftharpoons CuS$	−35.55	−49.33
$Zn^{2+}+S^{2-}\rightleftharpoons ZnS$	−20.63	−34.32
$Ba^{2+}+SO_4^{2-}\rightleftharpoons BaSO_4$	−4.63	−12.06
$Ca^{2+}+CO_3^{2-}\rightleftharpoons CaCO_3$	+2.95	−11.38
$Mg^{2+}+CO_3^{2-}\rightleftharpoons MgCO_3$	+6.04	−10.79
$Fe^{2+}+CO_3^{2-}\rightleftharpoons FeCO_3$	+4.63	−14.54
$Zn^{2+}+CO_3^{2-}\rightleftharpoons ZnCO_3$	+3.86	−13.4
$Ca^{2+}+2F^-\rightleftharpoons CaF_2$	−3.21	−13.36
$Pb^{2+}+CO_3^{2-}\rightleftharpoons PbCO_3$	−6.06	−17.67
$Fe^{2+}+Se^{2-}\rightleftharpoons FeSe$	−23.20	−36.2
$Cu^{2+}+Se^{2-}\rightleftharpoons CuSe$	−52.29	−66.03
$3Ca^{2+}+2PO_4^{3-}\rightleftharpoons Ca_3(PO_4)_2$	+16.91	−42.96
$3Pb^{2+}+2PO_4^{3-}\rightleftharpoons Pb_3(PO_4)_2$	−7.67	−73.77

有相应离子的 ΔH^0和 ΔZ^0值的准确数据。所有这些，决定了表 17 数据的运用是有条件的。引出这些数据的目的，只是举例说明能量分析方法。 如果以表 17 援引的反应机制为出发点，则硫化物、硒化物、硫酸盐以及某些碳酸盐、磷酸盐的沉淀反应的 ΔH^0 和 ΔZ^0，就具有相同的正、负号，二者变化一致。但 Mg、Fe、Zn 的碳酸盐和磷酸钙的沉淀反应的 ΔZ^0 是负的，而ΔH^0却是正的。这样，虽然它们是吸热反应，即该反应伴随着热的吸收，然而等压位证实这些反应可以自发进行。对于这些反应，Бертло-Томсен 定则是不适用的。引用的这些例子表明了该定则的相对性，关于这一点，我们在上面已叙述过。

如已知反应的标准等压位之值，就能从公式 $\Delta Z^0 = -1.364\lg K_p$确定该反应的平衡常数。我们按这种观点再看看下列反应：

$$CaF_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2F^-$$

该反应的标准等压位等于：

$$\begin{aligned}\Delta Z^0_{反应} &= -\Delta Z^0_{CaF_2} + 2\Delta Z^0_{F^-} + \Delta Z^0_{Ca^{2+}} \\ &= -(-277.7) + 2(-66.08) + (-132.18) \\ &= 13.36\end{aligned}$$

由此，按公式 $\Delta Z^0 = -1.364\lg K_p$即得：

$$\lg K_p = \frac{13.36}{-1.364} = -9.8$$

$$K_p = 10^{-9.8}$$

由于 CaF_2成固体相，因此浓度$[CaF_2]$可定为 1，则可写成：

$$[Ca^{2+}][F^-]^2 = 10^{-9.8}$$

根据此式可以断定，溶液中F^-离子的最大含量取决于钙离子的含量，这在前面已提过了。据 С. И. Смышляев 和Н. П. Эделева(1962)的实验，氟石的溶度积在 25°C 时等于(2.7

$\pm 0.27) \times 10^{-11}$，即稍小于我们的计算值。由于天然氟石同人造 CaF_2 的差异，以及钙和氟在水中的存在形态等不同原因，都能引起上述偏差。如已知反应的标准等压位，则用类似方法可算出该反应的平衡常数、溶度积以及离子在溶液中的最大浓度。同时应该牢记，所得到的数据仅与一定的温度(25°C)及一定的反应机制有关。如果在实际的天然水中存在的一些离子与我们预料的不同，那么平衡常数及浓度将是不同的(例如，$Fe(OH)^{2+}$、$Fe(OH)_2^+$ 及其他离子代替 Fe^{3+} 离子)。我们要注意，在大多数情况下应当考虑到天然水的离子强度及活度系数。

氧化-还原反应

表生带最重要的化学反应，具有氧化-还原性质，即这些反应伴随着电子的得失[1]。

原子的负电性愈小，愈易放出电子，因而是愈强的还原剂；而原子的负电性愈大，则元素的氧化能力愈强。因此，金属是强还原剂，而非金属是氧化剂(O、I 等)。在表生带中，大气圈和水圈的自由氧是最重要的氧化剂，而其他能接受电子的元素和离子的作用较小，这些能接受电子的有：三价铁，四价锰，六价的硫、铬、硒、钼及五价的氮钒、砷等等。二价铁、负二价硫、许多有机化合物、二价锰、三价铬、三价钒及其他元素都是还原剂。

---

1) 当形成化合物时，原子可失去电子而变为带正电荷的阳离子，或者得到电子而变为带负电荷的阴离子。最后，还存在着很多这样的物质，即在其形成时不发生原子的电离，原子的电子仅成对结合，而且每一电子对并不处在任何一个原子核的场中，而是处在两个核的场中。原子或原子团失去电子的反应称为氧化反应，而它们得到电子的反应称为还原反应。

同一元素可以是氧化剂，也可以是还原剂，这要看其电离程度而定。三价铁在某些地方起氧化剂作用，但二价铁起还原剂作用；四价锰是氧化剂，但二价锰又是还原剂。

每一氧化反应都同时有还原作用发生。在地球化学中区分成单独的氧化过程和还原过程，是指一定类型物质的变化。例如，所谓在矿脉露头上硫化物的氧化作用，虽然这时铁、铜、硫及其他元素被氧化，但是空气中的氧被还原。在地下水中硫酸盐的还原作用，伴随着有机物质的氧化。

氧化-还原反应进行时，有能量的放出或吸收。例如，当二价铁和二价锰氧化时，即按以下反应放出相当大的热量：

$$4FeO + O_2 = 2Fe_2O_3 + 131.8 \text{ 卡}^*$$

$$2MnO + O_2 = 2MnO_2 + 58 \text{ 卡}^*$$

在表生带的热力学条件下，这些反应“在能量上是有利的”，因而在很大程度上解释了二价铁和二价锰的化合物在地表容易氧化的特性。

氧化-还原反应同其他化学反应一样，可用等压位 ΔZ 之值来描述反应的特性。假若氧化-还原反应在原电池中进行，则反应在最大程度上接近于可逆反应，这时所作的功等于化学反应的最大功 A，或者等于相反符号的等压位($A=-\Delta Z$)。

大家从电化学中知道，在原电池中完成的功，等于电动势 E 与所通过电量 nF 之积，其中 n 是离子的电荷，F 是法拉第常数（F=96493.1 绝对库仑/克当量，或者 23.062 卡/克当量[1]**）。由此可写成

$$\Delta Z = -nFE$$

---

* 这两个氧化反应所放热量的单位应改为“千卡”——译者。

1) 所有计算是指 1 克原子的元素或 1 克离子的复杂离子的转化。

** 此处应改为“23.062 千卡/绝对伏特·克当量——译者。

但是 $$\Delta Z = RT\ln\frac{a'^k_E \cdot a'^l_S \cdots}{a'^n_B \cdot a'^m_C \cdots} - RT\ln K$$

或者 $$E = -\frac{RT}{nF}\ln\frac{a'^k_E \cdot a'^l_S \cdots}{a'^n_B \cdot a'^m_C \cdots} + \frac{RT}{nF}\ln K$$

如初始浓度等于1个单位，则方程式右面第一个数变为零。这样的电动势叫做“标准电动势”，并以 E_0（“标准电位”）表示。

$$E_0 = \frac{RT}{nF}\ln K = \frac{\Delta Z^0}{nF}^{*}$$

每个原电池均由两个“半电池”组成。所谓半电池，即只有一个电极。然而目前还不可能测定单独的电极所特有的电位差。当已知整个电路的电动势时，并且把不论哪一个电极的电位取为零，就能确定另一个电极对于该标准电极的相对电位。在物理化学中，把氢电极作为标准电极。1克分子气态氢转化为氢离子的电位，在 $t=25°C$、压力为1大气压时被定为零。氢电极的反应式是：$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$。假若知道带有氢电极的原电池的电动势，就能算出该原电池另一电极的电位。

相对电位以伏特为单位计量，并以符号 Eh 和 E_0 表示。上面所引的公式，可用来测定相对电位。

我们以金属锌氧化时的标准氧化-还原电位为例进行计算。其反应式是：$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e$。这个反应的标准等压位等于：

---

* 上一节有 $Z^0 = -RT\ln K$，故此外应为 $E_0 = \frac{-\Delta Z^0}{nF}$。但作者在本节中均以氧化方向作为电极反应的方向，故按 $E_0 = \frac{\Delta Z^0}{nF}$ 来求 E_0，并不影响计算结果的符号——译者。

$$\Delta Z^0_{反应} = \Delta Z^0_{Zn^{2+}} - \Delta Z^0_{Zn}$$

按 B. M. Латимер 的数据(参看表 15)，Zn^{2+} 的 ΔZ^0 为(−35.184)，而金属锌的 ΔZ^0 是零，所以 $\Delta Z^0_{反应}$ 等于(−35.184)。我们现在从公式 $\Delta Z^0 = nF\,E_0$ 来计算 E_0，因为锌是二价的，故 $n=2$

$$E_0 = \frac{\Delta Z^0}{nF} = \frac{-35.184}{2\times 23.062} = -0.763 \text{ 伏特}$$

由此可见，在温度为 25°C，溶液 pH=0 时，如标准电位 $E_0=-0.763$ 伏特，则发生 1 克原子锌 (65.38 克) 的氧化。下面引出某些金属-离子系列的标准氧化-还原电位 E_0 (据 B. Латимер, 1954)。

在强酸性介质中

反应	E_0	反应	E_0
$Na = Na^+ + e$	−2.71	$Sn^{2+} = Sn^{4+} + 2e$	+0.15
$Ca = Ca^{2+} + 2e$	−2.87	$Cu^+ = Cu^{2+} + e$	+0.153
$Al = Al^{3+} + 3e$	−1.67	$U^{4+} \rightarrow UO_2^{2+}$	+0.334
$Zn = Zn^{2+} + 2e$	−0.763	$Cu = Cu^{2+} + 2e$	+0.337
$Cr = Cr^{3+} + 3e$	−0.74	$V^{3+} = V^{4+} + e$	+0.49
$Ga = Ga^{3+} + 3e$	−0.53	$Cu = Cu^+ + e$	+0.521
$Fe = Fe^{2+} + 2e$	−0.44	$2I^- = I_2 + 2e$	+0.535
$Cd = Cd^{2+} + 2e$	−0.403	$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e$	+0.771
$In = In^{3+} + 3e$	−0.342	$Ag = Ag^+ + e$	+0.799
$Tl = Tl^+ + e$	−0.336	$Rh = Rh^{3+} + 3e$	+0.8
$Co = Co^{2+} + 2e$	−0.277	$Pd = Pd^{2+} + 2e$	+0.987
$Ni = Ni^{2+} + 2e$	−0.25	$Mn^{2+} \rightarrow MnO_2$	+1.239
$Sn = Sn^{2+} + 2e$	−0.136	$V^{4+} = V^{5+} + e$	+1.24
$Pb = Pb^{2+} + 2e$	−0.126	$Cr^{3+} \rightarrow CrO_4^{2-}$	+1.33
$H_2 = 2H^+ + 2e$	±0.00	$Pb^{2+} \rightarrow PbO_2$	+1.45
		$Au = Au^{3+} + 3e$	+1.50
		$Mn^{2+} \rightarrow MnO_4^{2-}$	+1.51
		$Co^{2+} = Co^{3+} + e$	+1.82

在强碱性介质中

$Ca+2OH^-=Ca(OH)_2+2e$	-3.03
$Al+4OH^-=H_2AlO_3^-+H_2O+3e$	-2.35
$Th+4OH^-=Th(OH)_4+4e$	-2.48
$Zn+2OH^-=Zn(OH)_2+2e$	-1.245
$Cr+3OH^-=Cr(OH)_3+3e$	-1.3
$Fe+2OH^-=Fe(OH)_2+2e$	-0.877
$Cd+2OH^-=Cd(OH)_2+2e$	-0.809
$Co+2OH^-=Co(OH)_2+2e$	-0.73
$Ni+2OH^-=Ni(OH)_2+2e$	-0.72
$Fe(OH)_2+OH^-=Fe(OH)_3+e$	-0.56
$Pd+2OH^-=Pd(OH)_2+2e$	$+0.07$
$Mn(OH)_2+2OH^-=MnO_2+H_2O+2e$	$+0.05$
$Cr(OH)_3+5OH^-=CrO_4^{2-}+4H_2O+3e$	$+0.13$
$Co(OH)_2+OH^-=Co(OH)_3+e$	$+0.17$

碱金属和碱土金属(Na、K、Ca)的标准电位低，即其容易丢失自己的价电子（比氢容易得多）而变为带正电荷的离子(阳离子)。这些元素是强还原剂。它们能分解水，同时从水中放出氢。

碱金属和碱土金属的元素在地壳中容易构成化合物，因而我们并未发现天然的钠、钾、镁等元素。与此相反，金、钯、银很难放出自己的价电子(这些元素的电位是正值)，也难以构成化合物，而主要处于天然状态。在这方面，其余金属则处在两者之间。每种水溶液均以一定值的氧化-还原电位(即氧化或还原不同离子的能力)为特征。Eh 的测定同测定 pH 相似，可在电位计上进行。从有关反应的等压位数据，可以算出某些元素与其离子的 Eh 和 E_0。

如离子的浓度对其溶液的电位数值有影响，则该离子称为电活性离子。假若该离子的影响具有决定意义，则称为指

定电位离子(或指定电位元素)。在天然水中，自由氧、硫化氢、三价和二价铁、二价和四价锰、三价和五价钒以及有机化合物等，可以是指定电位组分。

从硫化物矿区氧化带、深层地下水、石油水、土壤水、潜水以及表生带其他环境的氧化-还原电位之值，能够做出某些元素迁移能力的结论，特别是它们的富集和扩散。相反，如果只是确定了一种元素的迁移，就能表明该天然溶液氧化-还原电位的数值，因而也能表明其他元素在其中的迁移情况。例如，在北方沼泽及某些层间水中，低的 Eh 值就决定了铁和锰可能以 Fe^{2+}、Mn^{2+} 形态迁移。相反，草原和荒漠的土壤水及潜水含有氧，不利于铁的迁移，因为铁在这里仅以三价铁形态存在。

从上述资料看出，在碱性条件下的氧化作用，可在比酸性条件更低的 Eh 值下进行。所以在草原、荒漠及碳酸盐岩层中看到的氧化作用，是在比泰加林带和冰沼地带所特有的酸性水更低的 Eh 条件下进行的。E_0 值同十分确定的温度、浓度、pH 值等条件有关。所以在表生带具体环境中，氧化-还原反应通常与表中列出的 E_0 值是不符合的。表中的数据仅有概略的意义。

在表生带的天然水中，Eh 值通常在 -0.5 伏特至 0.7 伏特之间变动。含氧的地表水以及含有自由氧的潜水的特征，常常是 Eh 的变幅较小($+0.150$—0.700 伏特)。

喷出岩的裂隙水，其 Eh 甚至在 250—300 公尺深的地方还大于零(0.004—0.005 伏特)。同沥青质岩石或石油矿床有联系的地下水，其 Eh 值比零低得多(有些地方可达 -0.5 伏特)，因为在这些条件下，还原 SO_4^{2-}、Fe^{3+} 及其他离子的微生物过程有所发展。

每一种元素的氧化和还原介质均以不同的 Eh 值为特

征。例如，当 Eh 等于 0.7 伏特时，强酸性介质对三价铁来说是还原介质(Fe^{3+} 转化为 Fe^{2+})，而对二价铜则为氧化介质。因为在酸性介质中，二价铜的还原作用需要更低的 Eh 值(0.153 伏特)。

同氧化与还原介质之间的分界相应的 Eh 值，主要随 pH 而改变。假若在硫化物矿区氧化带的强酸性环境中 (Eh=+0.5 伏特)，铁作为 $FeSO_4$ 处于二价形态，那么在草原和荒漠的风化壳中(pH=7—8)，类似的 Eh 已经决定了 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+}。换句话说，铁的氧化-还原分界，在强酸性环境(氧化带，泰加林带的酸性沼泽)中处在 Eh=+0.4—0.6 伏特的范围内，而在碱性环境(荒漠土及荒漠风化壳)中小于零。

从上述情况也可以得出，当水中存在自由氧时，在 Eh 达到正 0.4—0.5 伏特的条件下，仍然可能有某些还原过程 (例如，$Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$)。

不同的指示矿物，是表生带氧化-还原环境的定性指标。在一系列指示矿物中，铁的矿物因其颜色明显而具有特殊意义。三价铁的许多矿物(褐铁矿、水针铁矿、赤铁矿等)带有红色、褐色、浅黄色，而二价铁的矿物是白的、蓝的、浅绿的(菱铁矿、蓝铁矿等)。由于铁的这些特性，以及铁在地壳中的克拉克值高(4.65%)，使我们能按铁的化合物对表生带的氧化-还原条件进行分类。Fe^{3+} 化合物突出的环境，通常认为是氧化的，这种环境可以从岩石的红色和褐色看出；而 Fe^{2+} 化合物的环境是还原的，这由浅绿和灰蓝的色调可以看出 (Щербина, 1939 等)。

硫化物矿石的电化学溶解作用

一系列金属的硫化物均具有导电性。硫化物矿石通常有

若干矿物存在，而且不同矿物(黄铁矿、闪锌矿、黄铜矿等)有不同的电极电位。当硫化物矿石同水接触时，即形成微电偶，其电动势可达（据 Г. Б. Свешников）0.3—0.4 伏特。在硫化物矿石同水接触的情况下，其硫化物是正极的那些金属就发生溶解。例如，当黄铁矿、黄铜矿、方铅矿和闪锌矿共同存在时，溶液就富集铅和锌，而铜和铁实际上不发生溶解(黄铁矿和黄铜矿是负极，而方铅矿和闪锌矿是正极)。С. Охась (1953)的实验也表明，当在蒸馏水中有方铅矿-闪锌矿、方铅矿-黄铜矿或方铅矿-黄铁矿的矿物对时，蒸馏水就富含铅。

在缺氧环境中，这些现象就会增强，即不仅在酸性 pH，而且在中性和碱性 pH 条件下都会进行，因此，在深水条件下，当存在含有多种矿物的矿石时，就会发生铅和锌的水晕(即不在氧化带时也能发生这样的晕)。

Н. М. Рассказов (1963) 查明了砷化物和硫化物的混合物的电化学溶解作用，在此条件下砷化物的阳离子(Co, Ni)明显地转入溶液，而在硫化物组成中所含的铁和铅几乎不被溶解。按 Рассказов 的意见，在正极进行着以下反应(钴、镍)：$As_2-4e \longrightarrow Co^{2+}, Ni^{2+}, As^0$；而在负极(黄铁矿、方铅矿)上的反应是：$MeS+2e \longrightarrow Me^0+2S^0$。

电化学溶解作用可在硫化物矿区的氧化带进行，而且在这种情况下，具有更负的电极电位的矿物氧化得最为强烈。譬如，在方铅矿-黄铁矿的矿物对中，方铅矿的氧化要比在只含有单一矿物的矿石中更强。而黄铁矿在此条件下变化不大[1]。

---

1) 按照 П. А. Удодов 等人 (1962) 的资料，进行氧化作用要比电化学溶解作用更强。例如，Бутрахтинский 铜-钴矿区钻井的地下水，在 200 米深处(氧化-还原环境)只含有痕迹量的铜，7.2×10^{-6}克/升的锌，2.8×10^{-6}克/升的铅 (pH=7.0)。

矿物和化合物的稳定区域

矿物和化合物的存在条件，可作为 Eh、pH、CO_2的压力等参数的函数用图示法在线图上表示出来。由于 Eh 和 pH 是天然水最重要的特性，所以“Eh-pH 线图”得到了推广。

热力学数据能用以计算许多矿物和化合物的稳定区域。

Eh-pH 线图可描绘出平衡条件，即达到热力学平衡后化合物之间的对比关系。许多化学反应在表生带进行得十分缓慢(特别是在寒冷气候)，因而达到热力学平衡不快。所以线图表示的平衡条件可能会有误差，即表生带可以存在矿物急速冷却形成的缔合，这同理论上推导出的稳定区域是有差别的。例如，黄铁矿和其他硫化物同含有可溶性氧的水是不平衡的，它们可以被这样的水所氧化。可是在极地条件下，这种氧化速度小到如此程度，以致硫化物的露头长期不被氧化，甚至硫化物成精矿露出。

长石在地表无疑是热力学不稳定的。但在干旱气候中，长石的风化速度极小，因而长石砂岩形成的砂能够在难以确定的漫长时间里存在。上述情况使线图带有概略性，并限制着运用 Eh-pH 线图的可能。同时，也应考虑到稳定区域随溶液浓度、温度及压力的变化而变化。但毕竟象实验所证明的那样，这些线图在地球化学工作者的工作中是有益的，通过线图能做出某些有价值的结论。

图 12 表明了不同价的钒所构成的化合物在 25°C、1 大气压下的存在区域(Гаррелс, 1962)。从线图明显看出，金属钒和二价钒在表生环境是不平衡的，并因水解而不能在表生环境形成。三价钒的矿物在还原条件下将是稳定的，而五价钒的矿物仅在氧化条件下才稳定，而且在碱性介质中，当 pH＝

9,Eh 比在强酸性介质中更低(0.2 伏特)时，这些矿物还是稳定的。

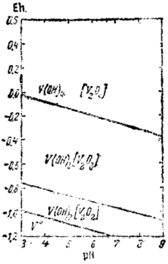


图 12 钒的氢氧化物的稳定区域 (据 P. Гаррелс, 1962)

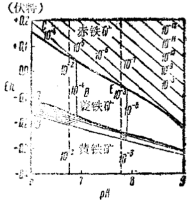


图 13 赤铁矿、菱铁矿和黄铁矿的稳定线图。图中标出了全铁(低氧化铁+氧化铁)活度(细线)和钙离子活度(虚线)，并以克离子/升表示(据 Крамбейн 和 Гаррелс, 1960)

图 13 表明就海水条件算出的铁的矿物的稳定区域。这些资料能够相当近似地用在表生带的其他环境。正如我们所看到的，黄铁矿的形成发生在负的 Eh 条件下，而且在碱性介质中，黄铁矿将可出现在比酸性介质更为还原的条件。在碱性条件下，例如在草原和荒漠的土壤及风化壳中，赤铁矿甚至在 Eh<0 时还是稳定的。与此相反，在弱酸性介质(pH=6)中，赤铁矿仅在强氧化条件下才稳定，并当 Eh 降至 +0.1 伏特时，赤铁矿就转化为菱铁矿。

比较图 13 与图 14，我们就能确定，氧化锰和赤铁矿的存在条件大致相同，但菱锰矿 ($MnCO_3$) 在较还原的条件下要比

菱铁矿稳定，因而可以遇到菱锰矿同黄铁矿一起存在。图 15 表明 Менделеев 周期表第 IVA、VA、VIA、VIIA 族稀有金属的离子和氢氧化物的稳定区域（Краускопф，1958）。从这些资料看出，在强酸性介质中不存在六价铬（成 $CrO_4{}^{2-}$ 形态）的化合物，因为这些化合物的存在必须有很高的氧化电位（> 1.2 伏特），而这样高的电位在表生带是没有的。在碱性条件下可能存在六价铬的化合物，因为在自然界所遇到的较低的 Eh（当pH = 8 时约为 0.4 伏特）条件下，能够完成 $Cr^{3+} \longrightarrow Cr^{6+}$ 的转化。这同铬钾石（K_2CrO_4）及其他矿物的可溶性铬在智利荒漠中的分布是十分一致的。

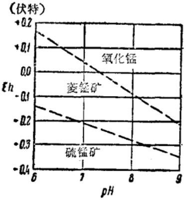


图 14　氧化锰、菱锰矿、硫锰矿大概的稳定区域（据 Крамбейн 和 Гаррелс，1960）

图 16 表明了元素周期表第Ⅷ、ⅠB 族金属的离子及氢氧化物的稳定区域。这些资料说明了为什么会存在天然铜，而没有天然镍、天然钴（表生带没有这样低的 Eh）。把这些线图加以比较，则表明二价铜还原为一价铜要在比还原三价铁、四价锰、四价钒更强的还原条件下才能实现。换言之，后面一些元素的还原态化合物（$FeCO_3$、$MnCO_3$、V_2O_3 等），能和铜的氧化态化合物（$CuSO_4$ 等）一起遇到。正因为如此，可以观察到 Fe^{2+}、Mn^{2+}、Cu^{2+} 在泰加林带和冰沼的酸性沼泽中一起迁移。

CO_2 及其他气体（O_2，H_2S）的分压作为第三个参数具有重大意义。图 17 即这一类线图的例子，该图表明了铀的化合物在 Eh-pH-P_{CO_2} 坐标上的稳定区域。

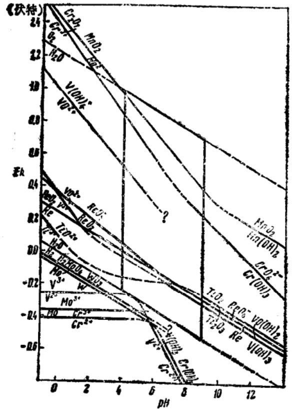


图 15 周期表第ⅣA、ⅤA、ⅦA 族稀有金属的离子和氢氧化物的稳定区域(温度 25°C,压力 1 大气压,稀有金属的离子浓度10^{-7} 克离子/升;据 Краускопф, 1958)

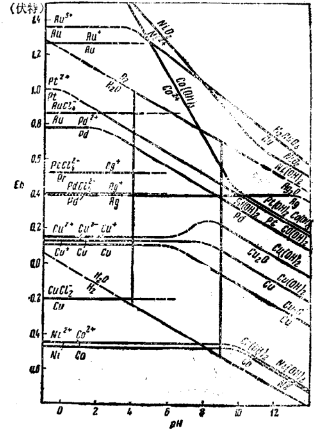


图 16 周期表第Ⅷ、ⅠB 族稀有金属的离子及氢氧化物的稳定区域(温度25°C,压力1大气压,稀有金属的离子浓度 10^{-7}克离子/升;据 Краускопф,1958)

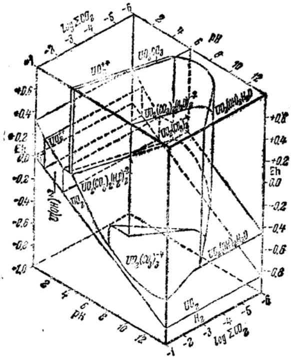


图 17 铀化合物的稳定区域同 Eh、pH、溶解态碳酸盐总量的函数关系，温度 25°C，总压力 1 大气压（据 Р. Гаррелс,1962）

Ле Шателье 原理

为了判断表生带化学反应的方向，也可以运用 Ле Шателье-Браун 平衡移动原理："如体系处于平衡状态，则当导致平衡破坏的因素作用于体系时，体系即向减弱外界作用效应的状态移动"（Карапетьянц,1953，第 122 页）。

应当特别强调，Ле Шателье 原理只能用于处在真正平衡的体系。例如，湖底有盐沉淀的盐湖就是这样的体系。按照平衡移动原理，体系"抵抗"着外界条件的改变，因而随着温度的下降（秋季，冬初），那些结晶时放热最大的盐类首先从天

然盐水中沉淀出来。相反，随着温度的上升（春季，夏季），那些溶解时吸热最大的盐类首先从沉淀转入溶液。

在不平衡体系中，如表生带的原生硅酸盐-天然水、硫化物-空气的氧等体系，不能用Ле Шателье原理估计过程的方向。同所具有的概念相反，Ле Шателье原理对分析表生过程的意义是不大的。

基于Ле Шателье原理，Х. Пальман (Pallman, 1933)曾企图从理论上解释风化过程的总方向。

Х. Пальман讨论的过程如下：在高压、高温条件下形成的原生矿物，处在低压、低温占优势的地表就应按Ле Шателье原理在反抗外界变化的方向上变化。因此，风化反应使分子容积较原生矿物大的化合物得以形成（反抗压力的减小），并同时放出热（反抗温度的降低）。Х. Пальман的这些概念，后来А. А. Роде(1937)也宣传过。遗憾的是，甚至在Л. В. Пустовалов著名的教科书中也叙述了类似观点："当研究沉积形成现象时，我们在每一步都要直接接触到这个极重要定律[1)]的表现。实际上，岩浆矿物形成于高压条件，而以后出露到压力只有1大气压的地表；按照Ле Шателье原理，岩浆矿物在其分解时给了沉积形成带一系列矿物新生体，后者的总体积超过岩浆矿物的体积，每次矿物新生体的形成就好象使压力部分地得到补偿"。

"岩浆矿物从岩浆带露出地表时所经受到的温度降低，在某种程度上可由其化学分解反应放出的热得到补偿。"(Пустовалов, 1940, 第152页)

风化环境决不是平衡体系。表生带的天然水、土壤、风化壳，都不是平衡体系，在这些体系中可出现长石、橄榄石及

1) 是指Ле Шателье原理——作者注。

其他原生矿物。正因为如此，这里根本谈不上运用Ле Шателье原理，因而上面所引的全部讨论都是错误的，虽然在表面上似乎近于真实。

В. И. Лебедев正确地告诫不能简单化地理解Ле Шателье原理，并引出大量实例以证明用Ле Шателье原理分析上升原成过程的错误。

A. E. Ферсман的地质能量理论

A. E. Ферсман在其地质能量理论中，提出了自然过程的新的力能学分析方法。他指出，地壳的许多过程均在减小体系的热力学位ΔZ、ΔF的方向上进行，例如矿物自熔岩及水溶液中的结晶作用就是如此。按照A. E. Ферсман的意见，所形成的矿物之晶格能可用来评定这些结晶过程，而在一系列情况下，结晶作用的顺序同晶格能的降低是一致的。

A.E. Ферсман进一步推测，晶格能在一级近似上是一个加合量，它是在结晶时由每种离子引入的若干份能量加合构成的。A. E. Ферсман用符号ЭК——离子的能量常数来表示此加合量。这个指标就象离子的半径或极化性质那样，同样是每种离子特有的量。

A. E. Ферсман借助于一系列假设算出了大多数离子的ЭК，因而才可能在实际上运用他所发展的理论。他以约定的单位表示ЭК值，如乘以256.1，即得另一单位“千克·卡”*。

为了计算一系列阳离子和阴离子的ЭК，A. E. Ферсман导出了如下简单公式，从这些公式可以看出，ЭК主要决定于离子的半径、价数和极化性质。

---

* 应改为“千卡/克离子”——译者。

$$ЭК_{阳离子}=\frac{W^2}{2R}0.75(R+0.20)$$

$$ЭК_{阴离子}=\frac{W^{2*}}{2R}$$

为了评定自然过程，也可以用 ВЭК 值，即 ЭК 除以离子价数。

在 В. И. Гуревич 和 А. И. Павлов(1963) 的著作中，进一步发展了 ЭК 的概念。这些作者引入了关于天然水（1升）总 ЭК 的概念，其值与总矿化作用成比例。由此可见，后者具有能量性质。上述作者还提出了计算溶于水的 1 克当量盐的"平均比 ЭК"。

А. Е. Ферсман 利用地质能量理论解释了在岩浆冷却过程直到岩浆期后过程最后阶段不同元素结晶的顺序性。А. Е. Ферсман 还用晶格能、ЭК、ВЭК 的概念来评定某些表生过程。

矿物的晶格能越大，因而 ЭК 值也越大，则化合物的总溶解度越小，而且在表生过程中 ЭК 最大的离子将是最难移动的。因此，在风化壳的残积产物中，积累着离子半径小、ЭК 大的元素 (Si、Al、Fe 等)，而离子半径大、ЭК 小的元素则容易转入溶液，并从土壤及残积物中淋溶。为证实上述情况，我们引出表生带分布最广的离子的 ЭК。

我们从引用的数据看出，PO_4^{3-}离子进入结晶格即提供出 384 卡晶格能，而 CO_3^{2-}离子为 200 卡，Cl^-离子仅为 64 卡（相应于 ЭК 1.50，0.78，0.25 单位）**。

一般说来，离子的 ЭК 的增大顺序同溶解度减小相符合，

* W是离子价数，R是离子半径——译者。

** 应改为 1 个克离子的PO_4^{3-}进入结晶格即提供出 384 千卡晶格能，而一个克离子的CO_3^{2-}为 200 千卡，1 个克离子的Cl^-仅为 64 千卡——译者。

表 18　表生带有代表性的某些离子的 ЭК

（据 A. E. Ферсман, 1937）

阴 离 子	ЭК	ЭК×256.1	阳 离 子	ЭК	ЭК×256.1
OH^-	0.37	95	H^+	1.1	282
CO_3^{2-}	0.78	200	Na^+	0.45	115
NO_3^-	0.18	49	Mg^{2+}	2.10	538
PO_4^{3-}	1.50	384	Al^{3+}	4.25	1265
SO_4^{2-}	0.70	180	K^+	0.33	12
Cl^-	0.25	64	Ca^{2+}	1.75	448
CrO_4^{2-}	0.75	172	V^{3+}	5.32	1362
F^-	0.37	95	Cr^{3+}	4.75	1216
Br^-	0.22	56	Mn^{2+}	2.00	512
I^-	0.18	46	Fe^{2+}	2.12	543
			Fe^{3+}	5.15	1320
			Co^{2+}	2.15	553
			Ni^{2+}	2.18	558
			Cu^{2+}	2.10	538
			Zn^{2+}	2.20	563
			Ag^+	0.60	154

并同移动性系列：氯化物—碳酸盐—磷酸盐是一致的。

A. E. Ферсман 对卤化作用的能量分析得出了这样的结论：在该过程的转换中发生晶格能的降低。

元素在盐矿区积累的顺序性

阳 离 子	Na	K	Rb	Cs	阴 离 子	Cl	Br	I
ЭК	0.45	0.36	0.33	0.30	ЭК	0.25	0.22	0.18

按照 A. E. Ферсман 的意见，主要卤化盐的晶格能为 140—180卡*，这在表生带是最小的。可见，按 A. E. Ферсман

* 应改为“千卡/克分子”——译者。

的见解，物质的分异作用基本上遵守晶格能、ЭК、ВЭК之值，ЭК 最小的离子积累于水溶液中，而 ЭК 最大的则留于残积物中。但是地质能量理论不能作为解释表生迁移规律性的基础。

许多现象用地质能量理论的观点是不能解释的。例如，Б. Б. Полынов(1934)已确定了在风化过程中阳离子从原生矿物释放出的顺序为：Ca、Na>Mg>K，而地质能量理论(按 ЭК 值)却给出另一顺序：K>Na>Ca>Mg(参看表18)。这也容易理解，因为阳离子的实际迁移决定于有机体(生物循环)及其他因素的地质活动，而不仅与盐的溶解度有关。

元素在表生带的水迁移，在很大程度上决定于溶液的物质浓度，而不顾及地质能量理论。作为总的结论，可以说：元素在表生带的水迁移强度同离子的能量特性(ЭК、ВЭК)有关，但并不完全取决于这一点。至于元素的生物迁移，正如大家所知道的，非离子型化学键(共价键等)在这里起着重大作用；ЭК 和 ВЭК 的概念在生物迁移上是不适用的。因此，地质能量理论用于评述表生作用时应十分谨慎，它仅仅用于研究某些水迁移现象。

化学反应的抑制原理

在自然体系中常常缺乏反应物质之间的化合比例；这里可以观察到某些反应物的不足或过剩。这可用元素克拉克值($n \times 10$—$n \times 10^{-6}\%$)及矿物溶解度的不同来解释。因此，参与反应的物质的浓度问题，在地球化学中具有重大意义[1]。

根据质量作用定律，表生过程将依赖于反应物活度而按

1) 相反，在实验化学中不存在浓度问题——化学工作者预先已定出了物质的初始浓度。通常这些物质在化合比例上取有某种过剩的附加剂，以便反应达到终点同质量作用定律相符合。

不同方式进行。当研究具体反应时，反应物参与反应可分为两种基本关系：

1）该反应物对其他反应物来说是过剩的，即其数量足够实现一切可能的反应；

2）该反应物不足，即其数量不足以同能够与它发生反应的一切物质进行作用。

例如，硫化物矿床氧化带上部在水-空气条件下有过剩的自由氧。因而此处原生矿石中的一切硫化物($CuFeS_2$、PbS 等)可能发生氧化反应。

氧化带下层成另一状态，这里仅仅依靠溶于地下水的氧进行氧化。氧在氧化带下层很缺，不够实现一切硫化物同时氧化的许多反应。

表生带的其他环境，特别是深变质亚带—滞水层，自由氧的缺乏是突出的。在深变质亚带—滞水层的某些地方，可看到硫化氢的缺乏，即该气体溶于地下水的数量，总是小于能被硫化氢沉淀的金属离子(Fe^{2+}、Cu^{2+}、Pb^{2+}等)的数量。

当研究天然水的离子组成时，我们查出缺乏离子的两种基本类型：1)缺乏阴离子，2)缺乏阳离子。特别常遇到的是第一种类型。例如，PO_4^{3-}、VO_4^{3-}、AsO_4^{3-}、F^- 及其他阴离子在水中的含量，通常比水中能同该阴离子形成不溶化合物($Ca_3(PO_4)_2$, $Ca_3(VO_4)_2$等)的阳离子的含量小得多。

阳离子的缺乏不那么突出，但在某些环境仍然可以看到。

整个说来，一些反应物的缺乏是表生带的特点，这一特点决定着许多过程的特殊性。

理论上可能[1]的一切化学反应，并非都能在表生带的实际环境中进行，因为某些反应物不足以实现其中许多反应。例

1）从反应物的定性组成看来是可能的。

如，当含氧的水同硫化矿接触时，可能氧化黄铁矿、黄铜矿、方铅矿、闪锌矿及其他矿物，然而氧的含量对所有硫化物的氧化可能是不够的。

化学热力学解决了实际将发生什么反应的问题（见"化学亲合力"一节）。我们注意到，化学反应的最大功（A）是亲合力的量度，在等压条件下化学反应的最大功等于等压位ΔZ的负值（$A=-\Delta Z$）。

如果在表生过程中某一反应物的数量不足以进行一切可能发生的反应时，则实际上将只进行化学亲合力的最大功突出（等压位最小）的反应。进行的反应本身耗尽数量不足的反应物以后，将阻碍其他可能发生的等压位大的反应的进行。这个原理是由作者在1941年建立的，并称为"化学反应的抑制原理"（Перельман，1947，1961_2）。

在表生带的条件下，反应的热效应与等压位往往是接近的。所以在许多情况下，上述原理可表述为如下形式：当某些反应物不足时，则在一切可能的反应中将进行放热最大的反应。由于等压位之值同溶度积（ΠP）常常是一致的，因而在一切可能的沉淀反应中将首先进行ΠP值最小的反应。

表生带缺乏的反应物不断被恢复着（由于其他过程经地下水而补充），因而其总量在相当长的时间以后将是足够大的。可是抑制原理的影响，决定着此量始终小于为实现一切可能的反应所必需的数量。

在化学实验室中不常遇到试剂缺乏的情况。但有时可人为造成试剂的缺乏，并且在这种情况下可观察到反应的抑制，分步或顺序沉淀作用即为此例。譬如说，当向Cl^-、I^-离子浓度相等的溶液中逐滴注入$AgNO_3$（缺乏的试剂）时，则首先沉淀出纯AgI沉淀，因为形成AgI的反应的标准等压位等于−21.93，而形成AgCl的ΔZ^0是−13.30（在25°C条件下）。

与此相应，AgI 的 ΠP 等于 1×10^{-16}，而 AgCl 的 ΠP 等于 1.1×10^{-10}。

由此可见，AgCl 的沉淀反应将被 AgI 的沉淀反应所抑制（假若溶液中没有 I^-，那么逐滴加入 $AgNO_3$ 时，我们就会看到 AgCl 的沉淀作用）。但是溶液的 Ag^+ 离子浓度将随 I^- 离子的消耗而增加，因为 ΠP_{AgI} 是一常数。最后，Ag^+ 离子浓度增加到这样的时刻，即形成 AgI 所要求的 Ag^+ 离子浓度与沉淀 AgCl 所要求者相同。从这时起，就开始同时沉淀两种盐。

在自然条件下，由于离子经常从外面进入固定过程的环境，例如由地下水的补充，而不会发生离子"耗尽"的情况。所以表生带的动力环境造成了比实验室分步沉淀的情况更便于表现抑制原理的条件。

反应物的缺乏，可能决定着许多地球化学过程的特点，从而区别于化学实验室进行的反应。特别是表生矿石的某些特性，包括元素的共生，可能同抑制原理的影响有关（参看第十五章）。

需要解决的任务可用下列形式予以表述：含有一系列不同数量的元素的水流，向缺乏沉淀剂的地段移动。这些元素的沉淀顺序将是怎样的呢？在研究这个问题时应该注意：某地段的沉淀剂的浓度，对于由水流带入该地段的一切元素来说显然是共同的。下面，我们将从理想的例子来研究这个问题。

假设沉淀环境的 S^{2-} 活度为 $a_{S^{2-}}$，而水流含有 Zn^{2+}、Pb^{2+}、Cu^{2+} 形态的锌、铅、铜。由于两类水的接触，即发生形成固相的 CuS 沉淀作用。该反应等压位（ΔZ）之值将是多少呢？我们假设反应按以下方程式进行：

$$CuS \rightleftharpoons Cu^{2+} + S^{2-}$$

$$\Delta Z_{反应} = RT\ln\left(\frac{a_{Cu^{2+}} \cdot a_{S^{2-}}}{a_{CuS}}\right)_{初始状态}$$

$$-RT\ln\left(\frac{a_{Cu^{2+}}\cdot a_{S^{2-}}}{a_{CuS}}\right)_{平衡状态}$$

假若我们承认发生了 CuS 沉淀，则上式两处的 a_{CuS} 均取为 1。平衡状态的活度积($a_{Cu^{2+}}\cdot a_{S^{2-}}$)是一常数(溶度积 ΠP)。因此可写成：

$$\Delta Z_{反应}=RT\ln\left(\frac{a_{Cu^{2+}}\cdot a_{S^{2-}}}{1}\right)-RT\ln \Pi P_{CuS}$$

$$=RT\ln a_{Cu^{2+}}+RT\ln a_{S^{2-}}-RT\ln \Pi P_{CuS}$$

对于 PbS 的类似沉淀反应，则有：

$$\Delta Z_{反应}=RT\ln a_{Pb^{2+}}+RT\ln a_{S^{2-}}-RT\ln \Pi P_{PbS}$$

不难证实，上述两式的第二个数 $RT\ln a_{S^{2-}}$ 是共同的，即两式中 S^{2-} 的浓度相同。对于该沉淀环境来说，这些沉淀反应的等压位之间的实际差别，主要同沉淀矿物的溶度积及溶液中被沉淀元素的活度有关。

如果沉淀的矿物溶解度很小(象 Cu、Pb 及其他金属的硫化物)，则 ΠP 值也很小，以致 ΠP 值比 $a_{Cu^{2+}}$、$a_{Pb^{2+}}$ 等值小得多。在这种情况下，反应的等压位在很大程度上决定于 ΠP。

假若两种矿物的溶度积彼此差别很大，则不仅反应的等压位(ΔZ)、而且标准等压位(ΔZ^0)和溶度积(ΠP)都能用来判断沉淀的顺序。

如果取 S^{2-} 的浓度为 10^{-10} 克离子/升，而在进来的水中锌、铜的离子浓度为 1×10^{-6} 克离子/升，则 ΔZ、ΔZ^0 之值计为：

反应	ΔZ	ΔZ^0	ΠP
$Cu^{2+}+S^{2-}\rightleftharpoons CuS$	−27.50	−49.33	$10^{-36.2}$
$Zn^{2+}+S^{2-}\rightleftharpoons ZnS$	−12.49	−34.32	$10^{-25.2}$

正如我们所看到的，CuS 沉淀反应的 ΔZ、ΔZ^0 和 ΠP 之值均小于 ZnS 的相应值。

第五章 胶体迁移

胶体迁移在表生带有广泛分布，它对原子的迁移有重大影响，我们在下面只讨论后生过程地球化学中四个重要的问题：1）胶体在表生带的分布；2）物质以胶体状态的迁移作用；3）吸着作用；4）胶体矿物的主要类型。

胶体在表生带的分布

坚硬的地壳99%由氧、硅、铝、钙、钠、钾、镁、钛、硫、锰和氯所组成。Na、Ca、K、Mg、Cl、S占岩石圈总量的11%，在风化过程中这些元素比较容易脱离原生矿物（长石、云母等等）晶格，而形成简单的易溶性和难溶性盐类（$CaCO_3$、Na_2SO_4等等）。这些元素的部分原子以简单离子或络离子（Na^+、Ca^{2+}、SO_4^{2-}、CO_3^{2-}等等）形态存在于天然水中，而另一部分为有机胶体和胶体体系所吸收。硅、铝、铁、钛和锰的化合物（约占岩石圈84%）溶解性相当差，因此它们在天然水以及有机体中的含量就低，形成的盐类溶解度就小。这些元素在风化进程中容易形成富含水分的胶体沉积（凝胶），以后失去部分水而具有晶体结构[1)]。

由于地壳中上述第二组的元素比第一组元素多得多，所以在风化作用的固体产物中间胶体和准胶体占多数，而简单盐类只起从属作用。某些风化壳、土壤和大陆沉积物中实际

1）如用肉眼或在显微镜下看到这种老化凝胶的晶体结构则称之为准胶体。

上不含有简单盐类。

因此，物质的胶体和准胶体状态对于风化作用产物是十分突出的：风化作用很强时土壤和风化壳中几乎所有的固相都处于胶体状态，或者在其形成中均经历胶体状态。多数粘土矿物，硅、铁、铝和锰的氢氧化物以及腐殖物质等等都是这样。

B. B. Добровольский (1964)指出：在表生带中胶体矿物以替换作用取代长石和其它碎屑矿物。“表生替换作用”是湿润地区的特征，在湿润地区氢氧化铁胶体和氢氧化锰胶体以替换作用取代粘土矿物、碎屑硅酸盐和铝硅酸盐，而有的地方取代了石英。

在干旱地区替换作用分布不广，在这个地区可以看到粘土矿物为方解石所取代，碎屑矿物的变化弱。在表生替换作用进行时取代物质的一部分为胶体吸收，形成了不同的混合物(SiO_2、Al_2O_3 等)，而另一部分进入地下水和地表水中。因此，这一机制在表生迁移中起着一定作用，湿润地区由于替换作用而带出了大量的元素。

运用电子显微镜、X射线摄影和其它方法能够了解早期形成的无定形“矿质胶体”，并从中分离出个别矿物。上述方法的运用，建立了矿物学的专门学科——具有重大意义的胶体矿物学(Чухров, 1955)。

物质以胶体状态的迁移作用

大部分化学元素由于形成胶体溶液——溶胶，因而以胶体形式迁移。胶体迁移是湿润气候地区和富含有机物质的酸性水之特征。

研究西伯利亚西北部地台冰冻层上面的水分表明：水中所含的大部分锰、砷、锆、钼、钛、钒、铬和钍呈胶体状态迁移。

铜、铅、锌、镍、钴、锡也部分呈胶体状态迁移（Шварцев, 1963）。在西伯利亚，锆、锡、钛基本上也是以胶体状态迁移的（Удодов 等，1962）。

在湿润气候地区的土壤和风化壳中胶体矿物具有移动性并以细的悬浮物形式迁移。当悬浮物沉淀时全部颗粒一致呈定向排列（Добровольский, 1964），从而在土块表面，沿裂隙与孔隙形成了**胶膜状的特殊的胶体后生移动微结构**。德国土壤学家 B. Кубиена 把这种构造称之为“胞浆”。胞浆的地球化学作用尚研究得很不充分，可能，这种胞浆由于阻挡化学元素移动并因而影响到水的化学成分的形成，而起着吸附垒的作用。

气候干燥地区的土壤和大陆沉积物中含有大量方解石，水呈弱碱性反应，不含或几乎不含有机酸，所有这些条件均不利于胶体迁移。

吸着作用

当其浓度还没达到溶度积时，胶体能从天然水中吸着（吸持）离子和分子。因此，离子和分子由于吸着作用就可能从不饱和溶液中沉淀下来。Li、Rb、Tl 和其它许多稀有元素实际上在表生带中不会形成饱和溶液，这些元素的吸着作用乃是从溶液进入固相的最重要途径。生命物质的吸收乃是另一种重要途径。

吸附作用和吸收作用的一般区别是：从溶液中吸持物质只发生于胶体表面则为吸附作用；通过整个吸着剂来实现的吸持则为吸收作用*。

---

* 吸附作用和吸收作用统称为吸着作用——译者。

岩石、土壤、淤泥组成中的腐殖物质以及矿质胶体——粘土矿物、各种形态的二氧化硅、氢氧化铁（褐铁矿等）、氢氧化铝、氢氧化锰等等都是最重要的吸着剂。

由于吸着作用就使粘粒、氢氧化锰和腐殖物质富含铜、镍、钴、钡、锌、铅、钠和铊等金属。

K. B. Веригина(1962)已确定，克林-德米特罗夫山脊上的灰化土粘粒粒级中富含锌、铜和钴（与整个土壤相比较），表层壤土的粘粒粒级含有60—80%的微量元素（占岩石总含量）。

Ю. И. Добрицкая等人证明(1962)，土壤中锌、铜、钴和钼的含量随着粘粒含量的增长而增加。E. Г. Журавлева(1962)也指出了赤塔地区冲积土中Co、Cu和Zn的同样的分布规律。

Л. Шведас(1962)指出，对立陶宛土壤来说遵循着下列关系式：

$$x=a+by,$$

$$x=\sqrt{Z},$$

x——土壤中铜的含量，毫克/公斤；

y——物理性粘粒含量，%；

Z——吸收性盐基总量，毫克当量/100克；

a,b——常数。

极性吸附（离子吸附）是从天然水中吸持阳离子或阴离子。带负电荷的胶体从溶液中吸附阳离子，而带正电荷的胶体则从溶液中吸附阴离子。这些反应具有代换性质；吸收性阳离子（阴离子）从固相转入溶液，就有等当量的其它阳离子（阴离子）来替补。在自然界中，带负电荷的胶体有广泛的分布。因此，阳离子吸附就具有主要的意义。这个现象对于扩散晕中成矿元素的富集是重要的。

所有的负电荷胶体都含有某些数量的能够代换溶液中其它阳离子的盐基。这些阳离子叫做代换性阳离子。每一种胶体可含有一定数量的代换性阳离子构成它的吸收容量。吸收容量以占风干胶体重量的百分数或以毫克当量/100克来表示。吸收性阳离子数量通常不超过百分之一。

因此，含有胶体的每一种粘土、壤土和任何母质中都具有代换性的和非代换性的阳离子。非代换性阳离子位于晶格的结点上，只有在矿物分解时才能够进入溶液。在大多数情况下，非代换性阳离子的活性不大，这就是元素的惰性存在状态。

吸附作用服从于质量作用定律，水中阳离子浓度越大，吸附作用越强。高价阳离子被吸持的能力最强，亦即被吸持的能力是 $R^{3+}>R^{2+}>R^{+}$。在同价离子中，被吸持的能力随原子量和离子半径的增加而增加。例如，Li<Na<K<Rb<Cs。因此，钾被胶体吸持的能力比钠大，被吸持的也比较牢固。

大型阳离子双氧铀(UO_2^{2+})易为氢氧化铁、褐煤、磷钙石、高岭石和蒙脱石所吸附。某些作者正是用铀从天然水中的吸附作用来说明在许多粘土和煤中铀的非矿质存在形态的[1]。两价阳离子为蒙脱石吸持的能力依如下序列而减弱：Pb>Cu≥Ca>Ba≥Mg>Hg。高岭石为另一种序列：Hg>Cu>Pb。逆置换的难易可用如下序列说明：蒙脱石是 Mg≥Ba>Ca≥Cu>Pb；高岭石是 Pb>Cu>Hg (Антипов-Каратаев 和 Кадер, 1948)。

正电荷胶体(铝、钛、铬的氢氧化物和部分铁的氢氧化物)在表生带中分布不广。铁和铝的氢氧化物可以从天然水中吸

1) А. Салан (1959) 指出：在 pH=3—7 时，腐殖酸可从极稀的溶液中吸附铀。这样，当铀在溶液中的浓度为 1×10^{-6}克/升时，泥炭中铀的含量可为 0.01%。泥炭、灰色泥炭可固定 10%的铀。

附 PO_4^{3-}、VO_4^{3-}、AsO_4^{3-}、SO_4^{2-} 等阴离子。褐铁矿中磷、钒、砷混合物与上述现象有关。已查明在砖红壤和红壤中有 SO_4^{2-}、Cl^- 的代换性吸附。

代换性吸附是可逆的，当天然水成分变化时，可以从胶体中把代换性阳离子(阴离子)逆置换出来，使之进入溶液(解吸作用)。但吸附作用也可能是不可逆的：由于胶体表面的吸持，离子可形成牢固的化合物。这种情况叫做化学吸着作用。

由于化学吸着和随后的结晶作用，结果便产生了许多矿物：在褐铁矿中吸收钒酸根离子而形成水钒铁矿、铁钼华、磷酸铁等等。

非极性吸附是从溶液中吸持物质的整个分子。例如，气体和水蒸汽被粘粒和土壤的吸持就是这样。

K. Краускопф(1963)曾经研究了海水中(pH 7.7—8.2, $t=18—23°C$)金属的吸附。金属的初始浓度是 $n\times10^{-3}—n\times10^{-4}$ 克/升。用氢氧化铁、粘土、泥炭、氢氧化锰、磷灰石作为吸附剂。已经确定，被吸持的 Zn、Cu、Pb 和 Co 达 90%以上。Cu、Zn、Pb 的吸附特别强。几天之后即建立了平衡。吸附剂的种类有重大作用，如 Fe^{3+} 的氢氧化物可吸取约 90%的镍，可是磷灰石只有 50—60%。

$MnO_2\cdot nH_2O$ 无论是吸持阳离子(Co、Ni 等)，还是吸持阴离子 (W、Cr) 都是活性最大的吸附剂。氢氧化铁吸附 V^{5+} 的能力最强，吸附银的(只有有机物质)能力弱。

作者得出的结论是：吸附作用在从海水中析出大多数金属方面起主要作用(特别是对于 Cu、Zn、Pb)。

吸着作用在次生扩散晕形成中起有重要作用。例如，H. K. Крицук 在外贝加尔东部的研究表明，在多金属矿床晕中具有非矿物形态的 Pb、Zn、Mo，这些元素均富集于氢氧化铁和氢氧化锰中。根据 B. B. Поликарпочкин (1962) 的意

见，铅为氢氧化铁和有机物质所吸着（Pb达0.5—1%）。E. B. Рожковая 等人的试验表明，锌和铅均可为褐煤、磷钙石、氢氧化铁和高岭石所吸附（依次减弱）。

扩散晕形成时，在壤土、粘土和含胶体的其它疏松沉积物中含某种元素（铜和镍等）的溶液被滤过。结果发生代换性反应，成矿元素被吸持，而壤土和粘土中的吸收性阳离子进入溶液。由此可见，在晕中可发生成矿元素的富集。同时在晕中将缺乏这些元素的矿物。例如，假设粘土（Г）含有代换性阳离子中的钙（Г-Ca），那么与含有铜离子的溶液发生的代换性反应可用下式表示：

$$\frac{\Gamma\text{-}Ca^{2+}}{\text{固}}+\frac{Cu^{2+}+SO_4{}^{2-}}{\text{溶液-溶液}}\rightleftharpoons\frac{\Gamma\text{-}Cu^{2+}}{\text{固}}+\frac{Ca^{2+}+SO_4{}^{2-}}{\text{溶液-溶液}}$$

铜的阳离子从粘土中置换出代换性钙，结果溶液中含有较少的铜和较多的钙。因为这个反应是可逆的，所以很明显，在一次作用中钙不会完全被铜所代替。但是，如果含铜的溶液长时间通过粘土过滤，那么大部分代换性钙将逐渐为铜所代替，粘土中铜的含量可达千分之几。同时不会产生不溶性铜盐的沉淀，而且水也不会为铜所饱和。

扩散晕中成矿元素的吸附作用在相当大的程度上决定了晕中次生矿物的成分。假设粘土矿物是高岭土，那么金属累积的可能性是有限的，而成矿元素迁移的距离很远。反之，蒙脱石型矿物易吸持成矿元素并在扩散晕中形成在地球化学找矿中易发现的大量金属富集。

胶体矿物主要类型

腐殖质就是所谓的黑色胶状高分子酸性有机物质。腐殖质存在于大部分的褐煤、泥炭和土壤中，它是由于微生物分解

植物残体而形成的(土壤中腐殖质含量可达20%)。母质中腐殖质的含量各有不同,甚至连淡色的大陆沉积物,如黄土也含有某些数量的腐殖质(通常为千分之几)。地表水和地下水同样含有呈胶体溶液或悬浮形态的腐殖物质。

腐殖质的吸附能力很大,用几百毫克 当量/100 克计量。因为腐殖质带负电荷, 所以它能吸附阳离子。土壤腐殖质中几乎总是含有吸附性钙和镁, 有时含有吸附性氢离子和铝。森林土壤的腐殖质含有高量的铜、镍、钴、锌、银和铍等元素(依靠生物聚积作用)。矿床附近的土壤和淤泥中的腐殖物质可富集各种成矿元素。可采煤中通常含有各种成矿元素的混合物,大概这是在其成煤时代,或在以后的后生过程中为有机物质所吸附的结果。钼、铀、镍、钴、铅、钛和钪等元素的富集就是这样。在某些情况下,这些现象具有实际意义 (铀-煤等矿床)。

腐殖物质在碱性环境中是活性的; 在天然苏打水中便易于迁移(破坏的石油矿地段上的碱土)。在酸性环境, 例如沼泽中,腐殖物质也比较容易迁移,并使水呈暗棕色。在中性和弱碱性环境中, 腐殖质的迁移能力低;在这些情况下, 腐殖质保留在原来形成的地方或以悬浮物形态机械迁移。

硅酸凝胶属于矿质胶体,它带负电荷,并具有吸附许多金属(铜、钴等)的能力。硅酸凝胶是许多土壤特有的;它分布在硫化物矿床氧化带和许多沉积岩中。蛋白石 ($SiO_2 \cdot nH_2O$)是典型的二氧化硅固体凝胶。玉髓和部分石英属于准胶体。

胶体和准胶体形态的氢氧化锰带负电荷。它们在许多土壤、风化壳、沼泽沉积、湖相沉积、古老含水层和锰的沉积矿中多以黑霜、覆膜、树枝状结晶和泥状体出现。在矿物学方面,它们是水锰矿 ($Mn_2O_3 \cdot H_2O$)、软锰矿 (MnO_2)、偏锰酸矿 ($MnO_2 \times H_2O$)、沼锰矿(由 MnO_2 和一系列其它的金属氧化物

同水所组成的胶体矿物类型)。氢氧化锰矿物,特别是沼锰矿易从溶液中吸持锂、铜、镍、钴、锌、镭、钡、钨、银、金和铊等成矿元素。它们常常含有 SiO_2 和 Al_2O_3 混合物; BaO 的含量可达 1—2%,碱的含量则达 12%。

硅酸盐是胶体和准胶体矿物大的类型,粘土矿物也属于硅酸盐。它们都带负电荷并能吸持阳离子。大多数粘土矿物颗粒的体积大于典型胶体。但它们具有胶体的许多特性,特别是代换性能。

粘土矿物可分为许多类型。蒙脱石型矿物主要是在干燥气候条件下形成的。这类矿物在水中容易膨胀,并具有 50—150 毫克当量/100 克左右的吸附能力。蒙脱石、拜莱石、绿高岭石和铬岭石等矿物均属于这种类型。在矿床地区见到的蒙脱石富含锌(锌蒙脱石)和铜(铜蒙脱石)。

高岭石-多水高岭石型矿物形成于酸性风化条件下(湿热气候下的花岗岩类风化壳、土壤和大陆沉积物)。它们的吸收性能低,膨胀性小。

水云母广泛分布于土壤、风化壳和大陆沉积物中;水云母在水中几乎不膨胀,但具有很大的吸持能力(20—40 毫克当量/100 克)。

在富含阳离子镁的碱性环境条件下形成的石棉类型的矿物属于准胶体硅酸盐。

混合层状矿物是一特殊类型,这种矿物晶格中结合着各种类型的夹层。水云母(伊利石)和蒙脱石以及绿泥石、蛭石的组合有极广泛的分布 (Парфенова 和 Ярилова, 1962)。根据 B. B. Добровольский (1964)的意见,在苏联不同地区的第四纪沉积物中,小于 1 毫米粒级的矿物是由带有蒙脱石夹层的伊利石类水云母所组成。

由于水、代换性阳离子和其它组成部分的数量有变化,所

以硅酸盐的化学成分是不固定的。关于硅酸盐成分的一般概念可用下式表示：

$m\{Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2\}\cdot P\{(Al, Fe)_2[Si_4O_{10}](OH)_2\}\cdot nH_2O$ （蒙脱石）

$Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2\cdot nH_2O$ （拜莱石）

$m\{Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2\}\cdot P\{(Fe, Al)_2[Si_4O_{10}](OH)_2\}\cdot nH_2O$ （绿高岭石）

$Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$ （高岭石）

$Al_4[Si_4O_{10}]\cdot(OH)_2\cdot 4H_2O$ （多水高岭石）

$MgAl_2[Si_4O_{10}]\cdot 4H_2O\cdot nH_2O$ （石棉）

胶体和准胶体氢氧化铁是酸性土壤和整个酸性风化所特有的。根据其赤褐色和棕色很容易加以判断。它们的析出形态有胶膜、豆状和覆膜。这些矿物带正电荷并具有吸附阴离子的能力。在这些矿物中，往往发现有钒、磷、砷、铀、钼、铟和硼。最重要的矿物类型是褐铁矿（水针铁矿）——$Fe_2O_3\cdot H_2O\cdot nH_2O$。

胶体氢氧化铝的分布不广。在湿热气候条件下的风化作用、沉积作用以及局部岩石的硫酸风化作用中形成了胶体氢氧化铝。硬水铝矿、一水软铝矿（$Al_2O_3\cdot H_2O$）和三水铝矿（$Al_2O_3\cdot 3H_2O$）等矿物均包含在铝土矿中。在铝土矿内发现有钛、钒、镓、锶、铌、钽以及少量的硼和铀的混合物。

某些钛（дельтерит $TiO_2\cdot H_2O$）、锆（斜锆石 ZrO_2）、锡（“纤锡” SnO_2）、钒（наваxоит $V_2O_5\cdot 3H_2O$ 等）、钨（钨华 $WO_3\cdot H_2O$）和铀（沥青铀矿 kUO_2、$bUO_3\cdot mPbO$）的氧化物也属于准胶体矿物。

胶体和准胶体的碳酸盐（方解石、菱镁矿、菱铁矿、菱锌矿等的变种）、硫酸盐（重晶石等）、磷酸盐、钒酸盐是众所周知的。在 Ф. В. Чухров（1955）的书中对上述矿物均有说明。

第六章　表生带化学元素的存在形态

表生带化学元素的迁移强度取决于它的存在形态，亦即取决于化学元素的原子是否存在于天然水、生物有机体、矿物晶格或其它形态中。知悉这些形态对于了解后生迁移是重要的。扩散晕的形成、土壤肥力等等在相当大程度上取决于元素的存在形态。

В. И. Вернадский 曾划分出化学元素在地壳中的四种存在形态：1）岩石和矿物（包括天然水和天然气在内）态；2)岩浆态；3)扩散态；4)生命物质态。

同样地可把第一个类型划分为一系列更小的形态。例如，岩石中的铁在长石晶格中以 Fe^{3+} 形态存在，在黄铁矿 (FeS_2) 中以硫化铁形态存在，褐铁矿中 ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$) 以氢氧化物形态存在，菱铁矿中则以碳酸盐形态存在等等。在同样的自然环境中这些形态的铁的活动性是不同的。

氧化条件下长石或褐铁矿中三价的铁很少迁移，可是黄铁矿中的铁则比较容易迁移，因为在黄铁矿氧化时形成了硫酸和在酸性水中具有高度溶解性的二价铁的硫酸盐。

化学元素在矿物晶格中占有一定的位置，这时元素进入溶液与晶格风化破坏有关。但是一系列元素由于晶体破坏而处于中间阶段的过渡状态。这些混合物是从矿物晶格没有破坏的岩石中萃取的，它们的活动性比晶格结点上的元素大。例如，过渡存在形态是铀的特点，用苏打溶液处理时容易从火成岩中提取出一部分铀（“活性铀”）。

В. М. Фридлант(1955)把土壤组成物质划分为活性物

质（水溶性物质、气体、代换性阳离子和阴离子），**表面活性物质**（粘土矿物、氢氧化物、腐殖质），**惰性物质**（石英、刚玉及其它在风化条件下的稳定矿物）以及可分解成上述三部分的**潜在物质**。

在水中可观察到化学元素的二个主要存在形态：真溶液和胶体溶液，而在真溶液范围内有各种类型的离子。例如，铁在水中能够以 Fe^{2+}、Fe^{3+}、$Fe(OH)_2^+$、$Fe(OH)^{2+}$ 和 $Fe(OH)_3$（非离解的分子）等形态存在。

H. M. Страхов 及其同事指出，易溶性盐类在河流中以真溶液状态转移，可是铁、锰、磷、稀有元素基本上以悬浮物形式迁移，部分为粘粒所吸附（图 18）。H. M. Страхов 指出黑海流域河流中有下列对比关系：钒仅以悬浮物形式迁移（其溶解部分不能以现代分析方法觉察）；铬、镍、铍、镓、锌也主要以悬浮物形式迁移，但在有些地方是以溶解状态迁移的；铁、锰、磷、钡、铜和锶以悬浮状态和溶解状态迁移，并且溶解形态的作用从铁向锶依次增长。当然，对于其它河流来说，溶解形态和悬浮形态之间的对比关系可能是另一种情况。

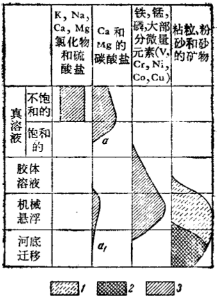


图 18　河流中主要沉积物成分的搬运形态
（引自 H. M. Страхов, 1960）
1——粘土矿物；2——砂粒和岩石碎屑矿物；3——其它成分；a—a_1——仅适用于干旱气候条件下的山区河流

在实践中区别化学元素的惰性和活性存在形态

是重要的。

我们把活性存在形态理解为岩石、土壤和矿石中的化学

表 19 化学元素在表生带的主要存在形态

存在形态	例证	
	化学元素和化合物	地质环境
气体的	O_2、N_2、CO_2、H_2S、CH_4、Rn、He、Ar	地面和地下大气圈，天然水，生物，少量的矿物（铀矿物中的 He，钾矿物及其它矿物中的 Ar）
易溶性盐类及其在溶液中的离子	NaCl、Na_2SO_4、Na_2CO_3、$ZnSO_4$、$CuSO_4$、Na^+、Cu^{2+}	土壤，风化壳，干草原和荒漠中的大陆沉积物与湖泊，硫化物矿床氧化带 干燥气候的潜水，深层地下水(盐液)，矿床，热液
难溶性盐类及其在溶液中的离子	$CaCO_3$、$CaSO_4\cdot 2H_2O$、$CuCO_3\cdot Cu(OH)_2$、$PbSO_4$	草原和荒漠土壤，风化壳及大陆沉积物，部分硫化物矿床氧化带，潜水，热液
生物有机体（植物、动物和微生物）中的元素	蛋白质、脂肪、碳水化合物、维生素和主要由C、H、O、N和少量S、P、K、Ca、Mg、Cu、Zn等组成的其它有机化合物	陆地景观，尤其是温暖湿润气候地区的陆地景观（湿润热带森林），少数泰加林、草原、苔原和荒漠陆地景观。海洋，主要是海洋表层和海滨区段。在较小程度上为深层地下水（仅有微生物）
胶体沉淀和胶体溶液	腐殖物质，铁、硅、锰、铝的氢氧化物胶体沉淀，部分粘土矿物	土壤，风化壳，蓄水池淤泥；热液和矿脉
吸附性离子（主要是阳离子）	胶体矿物中的Ca^{2+}、Mg^{2+}、Na^+、Cu^{2+}、H^+、Ni^{2+}、Al^{3+}等等	土壤，蓄水池淤泥，风化壳，泥质沉积岩；铁和锰的矿石，碳-硅质页岩，煤，泥炭
晶体破坏的中间形态	U	岩石
分解缓慢的和稳定的（在该环境中）矿物在晶格结点上的元素	Si、Al、Zr、Hf、W、Sn、Ta、Nb、Th、La	土壤和风化壳中的锆石、榍石、石英、钽铌酸盐。土壤、风化壳和大陆沉积物中的高岭土

元素处于能够容易地转入溶液并进行迁移的那种状态。同时应该注意到，即使处于同一状态的元素，在某一条件下可能是活性的，而在另一条件下又可能是惰性的。例如，氢氧化铁在草原和荒漠的土壤与风化壳中是惰性的，而在泰加沼泽的酸性还原环境中则具有高度迁移能力。

我们把化学元素的惰性存在形态理解为岩石、矿石或土壤中的元素在一定环境条件下具有低的迁移能力而不能或几乎不能转入溶液并进行迁移的那种状态。

化学元素按活性程度区分的基本存在形态列于表 19 中。

在地球化学研究中，特别是在地球化学找矿时，不仅测定元素的总含量是必要的，而且测定其活性形态也是必要的。为了测定活性形态，便利用了不同的浸提液（水、盐、盐酸和苏打等浸提液）。用这种方法能够发现后生扩散晕并能获得比元素全量测定更好的资料。根据浸提方法可制订地球化学找矿法的特殊方案。例如，土壤-水文化学测量（H. M. Долухонова）和盐吸法就是这样。

处于易溶盐形态的元素可用水浸提液来提取，Na_2SO_4、Na_2CO_3、MgCl 和 $MgSO_4$ 等易溶盐完全转入水浸提液中。石膏只是部分地转入水浸提液中，碳酸钙等难溶性盐类转入水浸提液的数量则更少。一般用水提取液来测定焙干残渣、氯、硫酸根、重碳酸根、钠、镁、钙和 pH，也可进行无水残渣的光谱分析。在研究扩散晕和矿石时就有必要测出成矿元素的水溶性化合物。铜、锌、铀等均属于能形成易溶盐的成矿元素。

难溶性的碳酸钙和碳酸镁乃是元素在土壤和岩石中活性较小的存在形态。其含量可用稀盐酸（2%）处理岩石或土壤测定之。2%的盐酸能完全溶解这些碳酸盐，而几乎不能分解岩石中的硅酸盐部分。

用盐酸浸提液可测定 Ca、Mg 和 CO_2（碳酸盐分析）。在这个基础上可以计算岩石中碳酸钙和碳酸镁的数量并算出白云石的含量。某些数量的非碳酸钙和碳酸镁（代换性钙和镁、硅酸镁等）通常转入溶液。

在非碳酸盐的母质和土壤中的代换性阳离子，可用某种其它的阳

离子置换这些阳离子的方法测定之（主要用氢离子来置换，为此，标本要用稀盐酸处理）。胶体体系吸收的代换性钙、镁、铝和成矿元素（如铜、镍、钴）可用这种方法置换出来。

利用苏打浸提液可测定碱性环境中活性元素的形态。用苏打浸提液可从土壤和岩石中提取活性铀，其含量可达该元素在岩石中总量的90%（Евсеева 和 Перельман, 1962）。

利用浓酸及其混合酸（HCl、$HCl+H_2SO_4$ 等）可从土壤和岩石中提取活性较小的元素形态，例如，与岩石风化部分有关的元素总量，除副矿物中含有的铀以外，所有形态的铀，均可用这种方法提取出来。

第七章　表生带自然体

地质和气候因素的相互作用导致了土壤、风化壳、含水层和表生带其它自然体的形成。

土　壤

"……这是生物物质最高的地球化学能的领域"。

В. И. Вернадский

在植物参与下具有生物循环的岩石圈表层称之谓**土壤**。光合作用过程不断地把有机物质加入到土壤中，有机物质的分解产物，如CO_2、NH_3等强作用剂丰富了土壤空气和水分。

Б. Б. Полынов 划分出残积土和运积土。

残积土形成于潜水埋藏深的分水岭和斜坡上。

残积土中的化学元素迁移由两个相反的过程组成，如上所述，植物从大气圈中吸收二氧化碳，并从土壤中吸收矿质元素(图 19)。

我们注意到，植物具有选择吸收能力，它们吸收元素的数量与岩石中元素的含量不成正比例（见第一章)。例如，岩石和土壤中磷的含量一般为千分之几，而在植物灰分中的含量为百分之几或百分之十几。植物累积有硫、钙、钾、磷、铜、锌和钼等元素。

植物死后其残体矿质化，土壤上部则富含磷、硫和许多成矿元素。土壤中稀有元素的生物性积聚，首先为著名的挪威地球化学家 В. В. Гольдшмидт(1938) 确定。由此可见，某

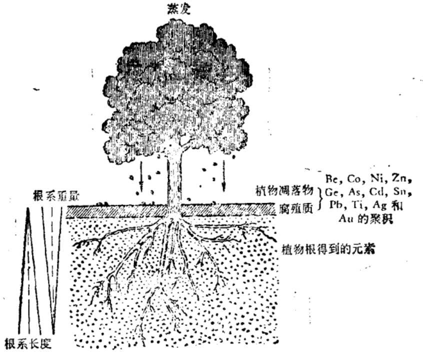


图 19 土壤表层元素的生物累积(引自 Гольдшмидт)

些化学元素似乎是从土壤下层"汲取"到表层来。在这个过程中，不同的元素以不同的强度进行着。

Ю. И. Добрицкая 等人(1962)查明，灰化土的腐殖质层富含有 Zn、Co、Cu 和 Mo, 黑钙土和栗钙土腐殖质层只富含 Co 和 Cu。Е. Г. Журавлева(1962)也提到 Zn 和 Cu 在赤塔地区灰色森林土和山地生草森林土中的生物积聚。

大气降水的渗透在反方向上起作用，可溶性的化合物随着大气降水从土壤表层搬运到下层。腐殖物质和矿物盐类，包括重金属化合物均随着下降的溶液而迁移。其中某些化合物在土壤下层沉淀。

残积土中生物的累积和淋溶以不同的强度进行，因此，在

黑钙土、灰化土和栗钙土等土类中元素分布总的结果是不同的。土壤表层可能以元素的富集或淋失占优势。

结果土壤分为从几厘米到几十厘米厚的一系列土层。每一层具有特殊的化学成分和物理化学条件。有许多土壤，表层酸性，下层碱性(例如厚层黑钙土)，表层氧化环境为主，而下层则以还原环境为主(多年冻土区的森林土)等等。

土层的总和形成**土壤剖面**。不同土类的剖面构造是不一样的，所以金属在剖面中的分布也不一样。在同一个土壤中，金属含量可有数十倍的变化，并且在沿垂直方向几厘米的距离中可发生含量的突变。这个特点在地球化学找矿中有重大的意义(图 20)。

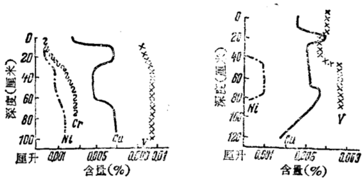


图 20 在南乌拉尔暗灰色森林土剖面中金属分布的曲线
(引自 М. Г. Божко, 1962)

最上层(A)中腐殖质和一系列矿质元素的积聚是大多数残积土所固有的。在灰化土中腐殖质层下为 A_2 层，其中活性较大的化合物被淋溶，而积聚着活性较小的元素。

最后，大多数残积土都有富集从上层淋溶下来的化合物的土层(淀积层 B)。

黑钙土 B 层积聚碳酸钙。矿质胶体和有机胶体从灰化土和碱土的 A 层淋失，部分沉淀在淀积层中，并使之具有很大

的粘性。这些胶体可吸附金属，土壤下层(B)铜、锌和铅等金属含量的增加与此有关(图 21)。

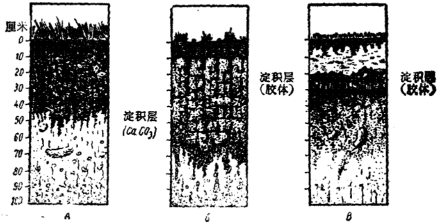


图 21　某些土壤剖面
A——黑钙土；Б——碱土；B——灰化土

运积土形成于潜水水位浅的条件下(一般是 1—2 米，在某些情况下达 5—6 米)。这些土壤是盐土、沼泽土和草甸土。在这些土壤中与生物累积和淋溶的同时，产生从地下水中来的化学元素的聚积。运积土也分为许多层：沼泽土中有泥炭层和潜育层，盐土中有易溶性盐和石膏的聚积层。

因此，元素在表层的生物聚积以及元素和物理化学条件(pH 等)的明显分异乃是土壤过程最有代表性的特征。由于土壤富含自由能，所以其中矿物的变化和元素的迁移都在强烈地进行着。

在金属测量找矿中必须考虑到金属在土壤剖面中的分布。从不同土层选样可能得到虚假的异常现象。因此，在找矿中最好是始终鉴定同一土层。

风 化 壳

残留于风化原地，具有比较疏松的构造并保留有未风化岩石结构的岩石变质产物称之谓**风化壳**或残积物[1]。现代的风化壳位于残积土之下，并承受从残积土中流来的溶液而形成。植物在风化壳形成中的直接作用不大，因为某些根系仅穿透在风化壳的表层。

这样一些有机物质的分解产物，诸如二氧化碳和有机酸，从土壤渗入风化壳中，从而参与了风化壳的形成。在这些营力影响下，岩石发生破坏，形成含有各种粘土矿物的疏松物质。破坏长石等矿物的微生物(所谓硅酸盐细菌)在风化壳形成中可能起一定的作用。

风化壳的厚度（从几十厘米到几十米，甚至达到数百米）因气候(湿润—干燥)、风化作用持续时间、地形、构造状况和岩石成分不同而有所差别。风化壳中的物质有三相(液相、固相和气相)。

在湿热的气候下，平原或波状地形和静止的构造状况是形成厚层风化壳的最有利的条件（图 22)。在这种情况下残积物厚达数十米，而沿着岩石裂缝和破碎带风化作用可深及几百米。干燥的气候条件下风化壳的厚度不超过数米。在任何气候条件下的山区、陡坡上风化壳的厚度都不大。

在矿床表面露头处风化产物具有很大的特殊性，有别于围岩风化壳。硫化物矿床的氧化带乃是风化壳的变种。

风化壳正如土壤一样有着一定的剖面，亦即，为不同矿物

---

1) Б. Б. Полынов，(1934) 曾区别出残积风化壳，上面引用的定义属之。此外，这位学者引进了堆积风化壳的概念，大陆沉积物属之。地质工作中通常是把风化壳当作残积物的同义词。

和化学成分的土层总和。这些层次的厚度比土壤大得多，并常常用米来计量。

碎屑层是坚硬岩石上所有风化壳类型的特点，该层位于风化壳下部，由未风化的岩石向已破碎的风化壳逐渐过渡。碎屑层上的诸层成分因风化壳的类型而有不同；有水云母、高岭土、氢氧化铁和氢氧化铝型的风化壳等等。北极地带和纬度比较低的高山区以碎屑型风化壳为主(图 23、24、25)。

化学元素在风化壳中的行为基本上取决于三个因素：元素的化学属性，生物气候条件和岩石的矿物成分。矿物具有不同抗风化的韧性，这在许多情况下决定元素迁移的不同强度。例如，碱性的闪石比钠长石容易风化，因此闪石中的钠比钠长石中的钠具有较高的迁移能力。假若铀含于难分解的锆石成分中，那么它的迁移能力低，如果是以铀黑形式存在，则迁移能力高。

矿物抗化学风化的韧性经常用不同的方法来鉴定(表 20)。按韧性的增加把矿物排列为一个顺序。这些材料说明了，在砂土中为什么经常发现有石英、金红石、电气石、锆石以及少量的橄榄石、黄铁矿、拟长石类(?)。但应该注意到，矿物抗风化的韧性在许多情况下决定于气候条件。表 20 的数据属于湿润的气候。在干草原和荒漠中方解石、石膏、白云石可能是抗化学风化非常稳定的矿物，而在极地条件下黄铁矿可能成为较稳定的矿物。

化学元素在风化壳中的迁移由淋溶和累积构成。

淋溶速度的变幅是很大的，氯和硫的淋失比铝、铁、钛快上千倍。因此风化壳形成的总趋势是活性最大的元素淋失，而活性最小的元素相对地富集，特别是象 Al、Fe、Ti 那样的元素。

在风化壳中与淋溶的同时还进行着由大气圈而来的氧、



图 22 湿润热带酸性高岭土型风化壳
(风化壳具有红色,颇厚,下部有潜育化作用)



图 23 泰加林中的酸性水云母型风化壳
(风化壳呈棕色,厚度比热带的薄,没有漂白带)



图 24　干草原碳酸盐型的玄武岩风化壳
（风化壳的颜色由于 $CaCO_3$ 而呈浅色，厚度薄）



图 25　高山带碎屑型风化壳

水、部分 CO_2、氯和硫的累积。

风化壳个别层中可能形成成矿元素的富集，这些元素是从上层淋溶或随侧向迳流而来的。某些地方，这样的富集作用具有工业的意义。

风化壳——这是氧化过程广泛发育的领域。火成岩中的铁、锰和硫基本上是以二价的形态 (Fe^{2+}、Mn^{2+}、S^{2-}) 存在，而在风化壳中，当它们氧化时就形成了 Fe^{3+}、Mn^{4+}、S^{6+} (Fe_2O_3、MnO_2、$CaSO_4$ 等等)的化合物。

水化作用代表性也不小——几乎所有的次生矿物，其中包括胶体矿物都含有水（化合水和结晶水等)，而大部分原生矿物都不含水。干旱气候地区也形成了各种碳酸盐，主要是 $CaCO_3$。

矿床的次生扩散晕，其中包括埋藏晕在内常常发生在风化壳中，所以在找矿中必须通晓风化壳的地球化学规律性。

地表水和潜水

可以确定，在水化学成分形成方面，有二个原则上不同的过程。第一个过程是在湿润的气候和活性不大的岩石（即不含碳酸盐、石膏、可溶性盐类和硫化物的岩石)条件下进行。同时，有相当大的一部分可溶物质进入水中是由于有机体活动的结果，这些有机体无论是直接存在于贮水池中，还是栖息于该水池的补给地区或者在含水层中。有机残体的分解，亦即矿质化过程具有根本的意义。矿质化过程把二氧化碳、重碳酸盐离子、钙、镁、磷、硫和腐殖物质运送到水中，并从水中得到游离氧。这些水的成分相当单调，且与区域地质构造的关系比较小。

干燥的气候条件和具有碳酸盐层、含盐层、石膏层和富有

硫化物的岩石发育的湿润气候地区，由于围岩中含有盐类溶解的结果，首先影响着地表水和潜水化学成分的形成。水分蒸发浓缩和各种变质过程起着重大作用。在这种情况下水的化学成分是比较复杂的，生物在水化学成分形成中的作用退居次要地位。

地球化学景观

土壤、风化壳、大陆沉积物、潜水和地表水、植被、近地面大气层与原子的迁移是彼此紧密联系着的。总起来就是一个特殊的综合体——景观。大气候和地质条件的统一是景观的特征。可作为景观例证的有(括弧中指明典型分布区)：花岗岩类组成的泰加林山地（外贝加尔），草原黑钙土型黄土平原（乌克兰），草原玄武岩高原（蒙古东部），砂质荒漠（卡拉库姆），具有永冻土的泰加林暗色岩高地（东西伯利亚），由石灰岩组成的并具有喀斯特广泛发育的泰加林景观(沿乌拉尔一带)，冰沼山地(楚科奇)以及高山荒漠景观(帕米尔)等等。

在强调化学元素的迁移对景观形成的影响时，Б. Б. Полынов 确定了**地球化学景观**的概念——有完全一定的元素迁移条件的球表面的一个地段。每一个地球化学景观都有其扩散晕形成的特定条件。

深变质作用亚带的含水层

在地下水影响下岩石的变化叫做**深变质作用**。深变质作用发育地区在表生带中形成了特殊的深层亚带。

在深变质作用亚带中岩石的后生变化主要是发育在二相体系(液相+固相)条件下，并经常处于高温高压条件下。最

表 20　矿物在化学风化中的相对稳定性

(引自 A. A. Кухаренко, Г. Мильнеру 等)

	极稳定的	稳　定　的	不大稳定的	不稳定的
造岩矿物	石　英	白云母 正长石 微斜长石 酸性斜长石	闪　石 辉　石 透辉石-钙铁辉石	基性斜长石 拟长石类(?) 碱性闪石 黑云母 普通辉石 橄榄石 海绿石 方解石 白云石 石　膏
副矿物	含铬尖晶石类 黄　玉 电气石 锐钛矿 白钛石 金红石 尖晶石 白　金 铱锇矿 金 锆　石 钛 刚　玉 金刚石	铁铝榴石 赤铁矿 菱镁矿 钛菱镁矿 钶铁矿 榍　石 硅线石 蓝晶石 重晶石 方钍石 钙钛矿 钛铁矿 磷钇矿 独居石 锡　石 红柱石 石榴石	钨锰铁矿 白钨矿 磷灰石 钙铁榴石 钙铝榴石 褐帘石 阳起石 黝帘石 绿帘石 硬绿泥石 十字石	磁黄铁矿 闪锌矿 黄铜矿 砷黄铁矿 辰　砂 黄铁矿

大的变化发生在含水层及其与隔水岩层的接触处。隔水层中部可能是经受深变质作用较弱的地方。由此可见，在深变质作用亚带中除与深度变化的岩石外，还有未经变化的或轻度

变化的巨大"封闭"式岩体[1]。

当地下水在岩层中沿含水层移动时作了大量的化学功：某些矿物局部被破坏，另一些矿物完全被溶解，第三种矿物从水中沉淀下来，同时使一些岩石在个别地段胶结起来。结果含水层的岩石成分可能发生根本的变化。

含水层与土壤、风化壳一样都是特殊的自然体，固相和液相在其中彼此联系并相互制约。因此含水层必须看作是统一的整体，并且必须以综合方法来研究深变质作用过程[2]。

岩石由于深变质作用的结果就产生了因后生作用改变的夹层岩。我们建议把它命名为**后生层**。这种层可扩展到几个层次或者仅仅涉及层次的一部分。

地下水的地球化学活动多半是水文地质工作者研究的。当然地下水本身是水文地质工作者注意的中心。但对研究因

---

1) A. E. Ферсман 院士 1922 年划分出一个特殊的后生类型过程，他们把它叫做深变质作用过程。他写道："……我把岩石脱离水域而形成新沉积层，直到成为和大气界的大陆表面之后所有化学变化的总和叫做深变质作用"。他进而写道："……深变质作用正是与岩石学和地球化学上不同层次或相同层次之间的溶液交换有关。这种情况的主要活动者是：氧、碳酸和水，还有部分硅酸、硫酸溶液等等"(Ферсман, 1934)。

正如我们已看到的，根据 A. E. Ферсман 的意见，深变质作用与上述类型的过程相近。

近几年深变质作用术语已被广泛地用作标志在地下水影响下岩石的次生变化(Н. Б. Вассоевич, Г. И. Теодорович, Н. М. Страхов, Н. В. Ловиненко, А. И. Перельман 等人)。

与深变质作用不同，水气条件，亦即三相体系（固相＋液相＋气相）是成土作用和风化壳形成的特点。

2) 深变质作用的变化可能也与泥质水沉积物对基岩的作用有关。例如，在海侵时，当海洋沉积物覆盖于早期地质时代形成的胶结岩石上时就产生了这个现象。当泥质水渗透到下垫基岩时就引起了各种后生作用的变化，主要是还原型的变化(含盐-硫化物作用，潜育化作用等)。这里深变质作用无疑地受地下水制约，但是这种地下水不是一般理解的特殊的含水层。红土层这种变化的例证见第十二章。

受地下水影响而变化的岩石是比较差的。毫无疑义，许多现在不含水的岩层过去则是储积地下水的。我们在俄罗斯高原、哈萨克斯坦和中亚的观察表明，有些地方沉积岩受地下水影响非常强烈。在许多岩层中发现有潜育化、石膏化、硅化作用等呈线状延伸的含水层痕跡。

深变质过程与气候的相关性虽然程度上比土壤和风化壳中的过程要小，更深的间层水与气候关系的程度则更小，而在许多情况下那种相关性没有得到查证。在埋藏更深的岩层中，水的活动性比较小，与气候没有关系，但深变质作用的痕跡则非常明显。

在地质断面中，深变质作用的每一个类型都具有特殊颜色和次生矿物复合体的剖面。

矿床的形成与许多深变质作用过程有关，因此，这些矿床矿体周围原生扩散晕的形成也与此有关。不同透水性岩层的相互更替通常是同类矿床矿体所特有的，并且矿体分布在透水岩层或者以前为透水岩层之中。

水文地质学家根据地下水活动条件把深变质作用亚带划分为三个基本垂直带(表 21)。在同一含水层中，这些带随该层下降而彼此更替，个别带的厚度和表现程度因具体的地质环境而定。上述规律性称为**水化学垂直带性**。在一些个别区域的具体条件下带性可能破坏，某些层次可能消失和呈现相反的位置。但是作为一般规律性，这个带性是经得住检验的。不同地区垂直水化学带性是不一样的(图 26、27)。在沥青岩发育地段有机物质发生生物化学氧化时(所谓脱硫)[1] 便形成了 CO_2、H_2S, 当 CO_2、H_2S 在水中溶解时便使其具有高度的化学活性。譬如说，含氧水表层带以下产生了含 H_2S 和负氧化

1) 第十二章详述了这个问题。

表 21 地下水形成条件和带性示意图（引自 Н. К. Игратович）

地球流体动力带		水的发生类型和地下水资源性质	水文地球化学带		国民经济意义	例证	
水分状况和地下水迳流的形成	带的地质测高位置		过程性质	化学型水的形成		莫斯科附近自流盆地	北高加索
活跃水量交换带（地下迳流参与了表面活跃水量交换）	结构强冲刷部分。河网排水影响带（有时达到 300 米深或更深）	来源于天然降水，处于运动之中。它的动力资源超过静态的	氯化物和硫酸盐强度淋溶。从隆起向凹陷方向以及向气候干旱增加的方向减少	主要是形成淡的重碳酸盐水，在干旱区和洼地也可形成硫酸盐和硫酸盐-氯化物水	主要是淡水。供饮用，作经济和技术供水	第四纪和中生代沉积物及石炭纪潜水。处于活跃水量交换圈中（伏尔加河上游，奥卡、莫斯科、克里亚兹马河流盆地的排水）。淡的重碳酸盐水	高海拔地区中生代岩石水。主要是淡水和矿化度低的水
地下水循环困难带（地下迳流受阻碍；水量交换缓慢）	地台上流动的自流盆地深层达到 500—600米深；构造变动褶皱区达到1000—2000米（热液）	缓慢替代着原有水分的更新水。静态蓄积量超过动力的	含盐物质（海相、泻湖相等）从岩石中缓慢淋溶，在长时间的切割中改变了水剖面	形成重碳酸盐，硫酸盐-氯化物水，在褶皱幼年地区也可形成碱液和热液，有时为硫化氢水	主要是硫酸盐-氯化物水，碱液，热液；表明为破坏的石油矿床；矿泉疗养和偶见有工业意义的矿化水	从重碳酸盐向硫酸盐和硫酸盐-氯化物水过渡，处于弱循环条件下的上泥盆纪水	山前地带中生代和下第三纪沉积物水。由于构造的破坏，地下水循环困难，但很深。水的成分从硫酸盐-碱液向氯化物-碱液过渡
积水状况带（地下迳流只在地质时代范围内表现出来）	一般在深度埋藏的沉积复区，但在水文地质上是孤构造带（封闭的）；带的表面可能接近于地表	老的埋藏水，常为封存地下水。通常有巨大的静态蓄积量	盐的累积，水的变质作用，地球化学和物理化学过程（扩散，渗透作用等）	形成高矿化度的氯-钠-钙水和盐液	淋溶盐液；B. I. Ra 和其它稀有元素石油矿床	高矿化度的和变质程度很高的中泥盆纪钠-钙型盐液	在褶皱向陆台过渡的第三纪和白垩纪水。氯-钠-钙型水

还原电位 (Eh) 的无氧水中间地带。再下层的水便具有明显的负氧化还原电位并含有碳氢化合物。

在不含有机物质的岩石的发育地段，如火成岩，那里的带性就是另一个样子。这里水中无硫化氢，甚至更深的地方，水仍为正氧化还原电位(Eh)，尽管不含游离氧。

Л. Б. Рухина(1961) 认为，一定的后生过程带是与上述的水文地带吻合的。自由水从岩体中排除阶段与水的活跃交换带吻合的，弱束缚水的分离与水难交换带吻合，失去部分牢固束缚水的岩石与潴水带吻合。同时产生岩体密度和其它岩

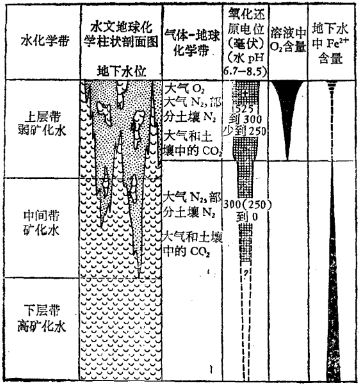


图 26 无有机质参与的地层中的水化学带性
(引自 А. И. Герианов 等人，1959)

性的变化。

A. E. Бабинец (1961) 指出，乌克兰自流盆地深层地下水就其成分而言非常接近于粘性母质间隙水。根据该研究者的见解，粘土沉积物的石化作用和间隙水的干涸在自流盆地强度矿化深层水形成中起着重要作用。

我们将进一步阐述水分活跃交换带和部分难交换带中进行的过程。在深层高温高压条件下发展的后生变化近似于尚未研究的最初的变质作用。在许多情况下这个过程已不属于表生作用(高温)范畴。

风化作用和胶结作用

总之，在近似的热力学条件下岩石与天然水的相互作用发生在表生作用带所有自然体中。这就决定了物理化学迁移的某些共同特点。物理化学迁移由两个相反的过程组成。岩石和矿物的破碎，亦即，分散程度的增加，岩石容重的减小和孔隙度的增加以及矿物的化学分解和一系列化学元素的淋失(水迁移者)。这些过程统称为风化作用。风化时也产生物质的累积——“空气迁移者”如二氧化碳(碳酸盐化作用)、氧气(氧化)和水(水化作用)同风化产物相结合。

水迁移者的聚积，矿物从溶液中的沉淀，岩石的胶结，孔隙度的减少和容重的增加是与后生过程相反类型的最大特性。结果形成了致密的结核、整个铁质层、碳酸盐层、石膏质砂岩(“石灰”和“石膏”壳、铁盘层等等)。这个类型的过程没有一个总名称，多半使用胶结和淀积这个名词，但是它不能概括所有各种各样的现象。

风化作用和胶结作用乃是同一个过程的不同方面，一个过程演化出另一个过程。在每一个自然体中既发展着风化作

用，也发展着胶结作用。这些过程的对比关系在不同自然体中是不一样的。残积土中风化作用发育特别广泛，在此几乎所有的原生矿物都是不稳定的。但是在残积土中，同时发育着淀积和胶结作用，从而导致了碳酸盐、粘土、石膏与其它淀积层的形成。在水成型土壤如盐土中胶结过程更为普遍。

风化壳中风化作用占优势，尽管这里(特别是下层)也观察到由于 SiO_2(硅化)、$CaCO_3$(石灰化)、$MgCO_3$ 等化合物淀积而引起的胶结作用。例如，SiO_2、合成的粘土矿物富集于超基性岩古老风化壳的下层就是这样的。

在含水层，特别是较深的含水层中风化作用表现得相当弱。但毕竟还是在地下水影响下，许多矿物发生了变化与分解。有时这个过程叫做**深层风化作用**。然而淀积、胶结与再结晶作用是含水层的特征，其强度随深度增加而增长。由于这些过程，这里便形成了后成矿床的矿体(“铜砂岩”、铀矿等)。

后生带性

后生带性可理解为在自然体中由于后生作用的结果而产生一系列共生连续带。原子的迁移把这些带彼此联系起来。从一个带中排除的物质部分地聚积于另一个带中。带的连续性在大多数情况下决定于产生后生变化的同一地下水水流。

对土壤和风化壳中(“土层”)后生带性已进行了良好的研究。近几年来确定了深变质作用亚带的后生带性。在含氧水侵入时含有还原剂(破坏石油、天然气矿层、煤层和沥青石灰岩等等的具有黄铁矿的灰色砂岩)的岩石中所产生的带性已经充分阐述。同时形成了在第十三章中要介绍的矿床氧化带。

土壤中有些带(层)的厚度不超过几十厘米，而所有的带也限于 1—2 米范围内。风化壳中的层次达到数米厚，而整个风化壳为几十米厚。在深变质作用亚带中个别的后生带在某些地方延伸到几百米或上千米，而自流盆地翼部的带达到数十公里。

第八章　决定表生带自然体分布的因素

后生过程的分布和表生带自然体的特征取决于两个基本因素：气候和地质构造。

气　候

气候在很多情况下决定着后生过程地球化学的特征，特别是在岩石圈的表层(土壤、风化壳)。我们认为，温度和降水量乃是最重要的气候因子。

在湿润气候地区，天然水系非饱和溶液，特别是对于稀有元素(铜、镍、铀、硒等)来说。水和岩石处于不平衡状态，在这里任何时候也不会达到平衡。因此水是侵蚀性的，它的化学成分之形成在很多情况下取决于风化作用和溶解速度，亦即，决定于水和岩石相互作用的时间。

在干燥的气候下，发生蒸发浓集(第十章)，水相对地为一系列成分所饱和——Ca^{2+}、Mg^{2+}、HCO_3^-，部分 SiO_2 等等。因此水的成分与岩石成分的相关性小。对于稀有元素而言，这些水也往往是不饱和的。

上述情况是属于气候对于后生过程的直接影响。但气候作为生命物质的形成因素具有更大的间接影响。

我们注意到，太阳能乃是后生过程的主要能源，太阳能的作用多半不是直接的，而是通过原子的生物循环，并且这种能量是以在有机物质矿化过程中完成化学功的形式释放出来。

气候愈温暖湿润，生物愈多，生物分解过程愈强，水中含二氧化碳、有机酸等化合物愈多，则后生过程进行得愈强烈。

在温暖湿润气候和平原地区(温带和湿润热带森林区)以生物迁移和物理化学迁移为主，机械迁移具有从属作用；在北极、荒漠和高山地区则主要是机械迁移。

气候对于后生过程的直接和间接影响在土壤、风化壳和潜水中强有力地表现出来。但是，正如 Н. И. Толстихин 所指出的，自流水也决定于气候。甚至在 3 公里的深处，岩石的温度状况也与气候地带性有关系 (Фролов,1963)。但毕竟气候的影响随着深度的增加而减少。

地 带 性

土壤、风化壳、大陆沉积物和潜水地球化学类型的地理分布与气候密切相关，大体上符合气候的地带性。

地带性学说曾为В. В. Докучаев 详细研究过。他指出，这个现象不仅是植被的分布 (这曾经还为 А. Гумбольдт 所证明)特有的，而且也是"矿物界"，亦即地表自然界所有元素特有的。这个思想后来已经发展与具体化了。已经查明，植被、动物界、土壤、风化壳、湖相沉积物、潜水、沉积物和土壤中的结核等等均服从于地带性。这也决定了景观地带性。

苏联西部平原从西北到东南随着气候条件的变化，下列景观地带和亚地带依此互相更替(图 28、29)。

1．冰原地带。

2．北极荒漠地带。

3．冰沼地带：

а) 北部冰沼(苔藓冰沼和地衣冰沼)；

б) 中部冰沼；

в）南部冰沼；

г）森林冰沼。

4．森林地带：

a）北部泰加林；

б）中部泰加林；

в）南部泰加林；

г）混交林亚带。

5．森林草原地带。

6．草原地带：

a）北方黑钙土草原亚带；

б）南方黑钙土草原亚带；

в）暗栗钙土北方草原亚带；

г）淡栗钙土南方草原亚带。

7．荒漠地带：

a）北方荒漠亚带（哈萨克斯坦类型）；

б）南方荒漠亚带（中亚西亚类型）。

每一个景观地带——就是一个具有原子生物循环特殊类型和水分迁移独特条件的独特地球化学地带。

根据气候条件景观地带划分成亚带。苏联欧洲部分森林地带划分为北部泰加林（最寒冷的）、中部泰加林、南部泰加林和混交林亚带。后生过程亚带主要是根据其强度而划分。譬如说，北部泰加林亚带风化作用进行得比中部和南部亚带要慢些。

因为山地气候沿垂直方向而变化，故山区观察到有**景观垂直地带性**，亦即，景观地带从山麓到山顶更替。如高加索山脉北麓发育的草原景观，随高度增加而气候变冷转湿，草原景观为森林景观（先是阔叶林，然后是针叶林）所代替，接着为山地草甸景观，最后为光秃的岩石和岩屑景观。最高峰发育着

永久的冰雪(图 30)。

景观的垂直地带性取决于山脉的地理位置、高度和气候条件。在北乌拉尔和西伯利亚许多山区中仅有二个地带：下部是泰加林地带，上部是山地冰沼地带(童秃山峰)。在中亚西亚山地有些地方没有森林地带，草原景观直接过渡到山地草甸地带。

垂直地带性不完全类似于水平地带性，在山上能见到在平原中没有的垂直地带(山地草甸地带等)。

虽然地带性的主要原因在任何情况下都是同于气候地带性，但植被、土壤、风化壳和潜水地带毕竟不总是彼此吻合的。这是因为除了气候以外，第二个“独立变数”——地质因素对自然体分布的影响。地质因素与现今的气候地带是无关的。

自然体愈近地表，则与气候关系愈大，而与地质构造的关系就愈小。植被的分布在很大程度上取决于气候，而与地质构造关系则更小些。因此，植被分布的地带性表现得特别明显。

土壤分布的地带性也很明显，虽然土壤地带比起植被地带来与地质构造的关系要大些。分析苏联境内风化壳和大陆沉积物地球化学类型的分布表明，其中最重要的规律之一就是地带性。但是它与土壤和植被的地带性有着重大区别。

风化壳和大陆沉积物的地带比相应的土壤和植被地带要宽得多；在一个地带范围内一般包含有几个植被和土壤地带。譬如，在碳酸盐型风化壳分布地带范围内包含着与北方草原、典型草原、干草原和荒漠植被地带相应的黑钙土、栗钙土、棕钙土和灰钙土地带。在酸性潜育化风化壳分布范围内包含着冰沼土、灰化土、生草灰化土发育的地带(图 31、32)。

潜水地带性有些地方为地质条件的强烈影响所掩盖(图 33)。在河水化学成分和湖相沉积物类型以及很多其它景观因

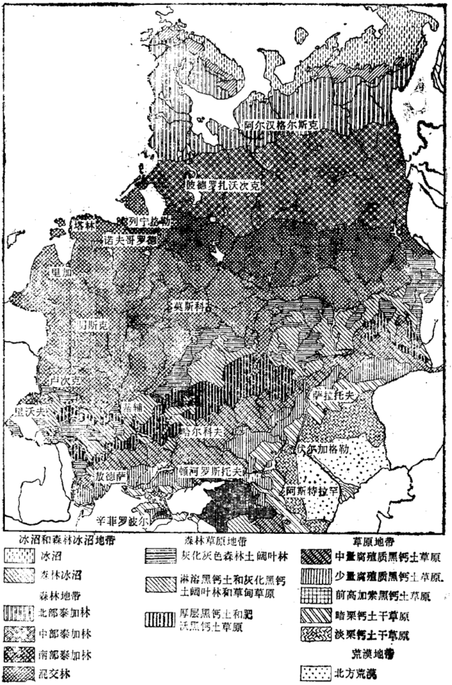


图 28　苏联欧洲部分平原景观地带和亚地带

注：本图系根据原著翻印——译者。

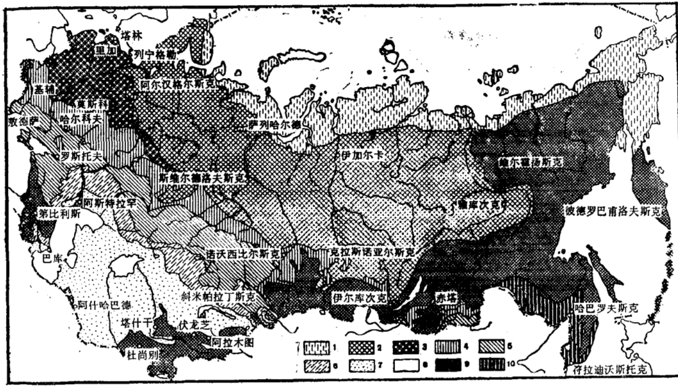


图 29 苏联景观地带(引自 Л. С. Берг)

1——冰沼;2——泰加林;3——混交林;4——森林草原;5——草原;6——半荒漠;7——荒漠;8——亚热带;9——山地景观;10——远东阔叶林和混交林

注：本图系根据原著翻印——译者。

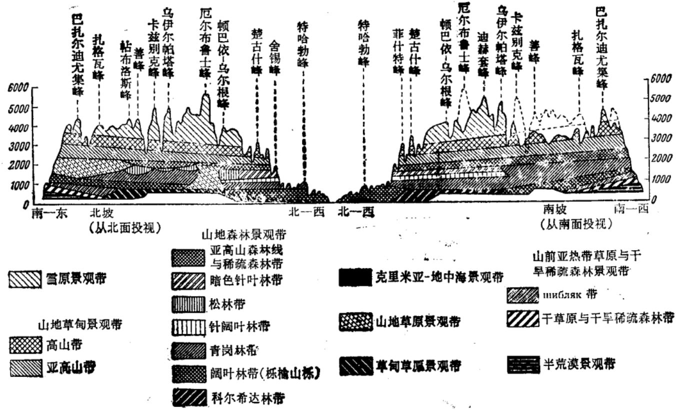


图 80 大高加索景观地带和带的图解

(莫斯科大学农业陈列馆资料;Н. Л. Гводецкий 主编,由 М. Качашкина 编制)

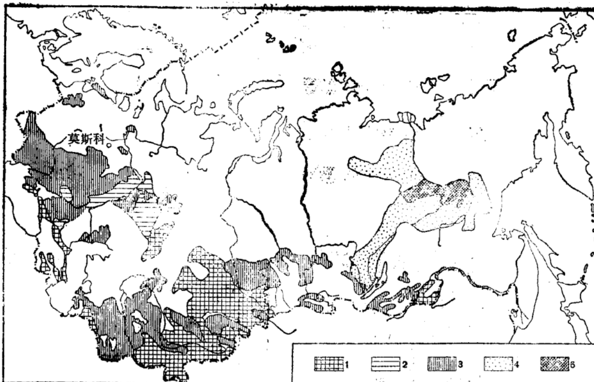


图 31 碳酸盐型风化壳的分布

1——碳酸盐正残积和副残积，有些地方与碎屑型风化壳呈复区；2——碳酸盐副残积；3——碳酸盐新残积；4——碳酸盐副残积，与碳酸盐碎屑风化壳呈复区，有些地方则和酸性的及酸性淋育化风化壳呈复区；5——碳酸盐新残积

注：本图系根据原著翻印——译者。

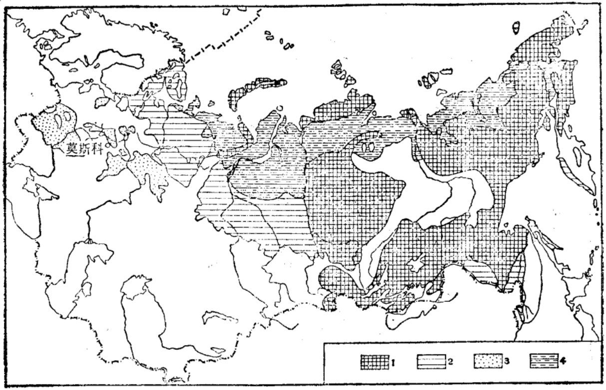


图 32 酸性潜育化风化壳的分布

1——酸性潜育化正残积和副残积，与碎屑型风化壳和酸性风化壳呈复区；2——酸性潜育化新残积；3——酸性潜育化新残积，与酸性风化壳呈复区；4——多年冻结地区的酸性潜育化新残积

注：本图系根据原著翻印——译者。

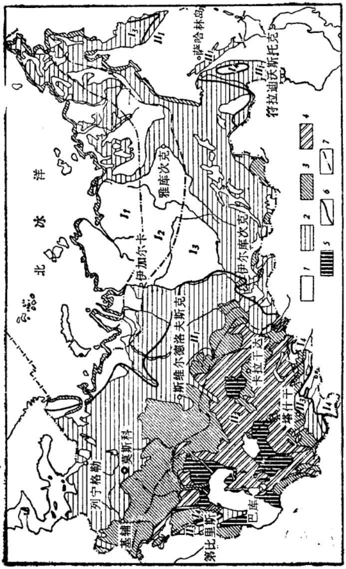

北冰洋
列宁格勒
莫斯科
基辅
第比里斯
巴库
斯维尔德洛夫斯克
伊加尔卡
雅库次克
伊尔库次克
卡拉干达
塔什干
萨哈林岛
符拉迪沃斯托克

图 88　在苏联境内自由水交换带的地下水地带性图解

(И. К. Зайцев, М. П. Распопов 编制)

土壤水、潜水矿化度和化学成分：

1——极淡的，矿化度达 0.1—0.2 克/升，主要是重碳酸水，部分具有高含量的硅酸和有机物质（滨海地段有些地方则是硫酸盐和氯化物水）；2——淡的，矿化度为 0.5 克/升，很少超过0.5 克/升，重碳酸盐水；3——淡的到弱碱的，矿化度多半达到 1 克/升，有些地方达到 3 克/升；以重碳酸盐水为主，南部地区有部分硫酸盐和氯化物水；4——淡的到微碱的，矿化度达10 克/升，很少超过 10 克/升，主要是硫酸盐和氯化物水，少数为结晶的碳酸盐水；5——淡水到天然盐水，矿化度为 200 克/升，个别地段超过 200 克/升，主要是氯化物水，少数是硫酸盐和重碳酸盐水（苏打水）；冲洗良好的地段为淡水到弱碱的水，主要是重碳酸盐和硫酸盐水；6——永冻-气候省之间的界限；7——带之间的界限。

多年稳定永冻省的潜水：

I_1——多年连续冰冻带，有少数融区并有化石冰广泛发育（多年冰冻层厚度为 200—500 米以上）；I_2——融区广泛发育的多年 连续冰冻带（多年冻结层的厚度是 100—200米；而在维尼斯克陆向斜中可达 400—600 米）；

I_3——多年岛状冰冻带（多年冰冻层厚度为 25—100 米，有些地方则更浅些）；I_4——高山冰川和积雪带

非多年冰冻省的潜水：

II_1——盐分淋溶和淋失过程的主要发育带（湿润的）；II_2——在潜水或岩石中大陆盐分聚积过程的主要发育带（干燥的）；II_3——在山区中盐分聚积和淋溶过程的垂直带

注：本图系根据原著翻印——译者。

子中观察到某些地带性的表现。

地质构造

地质构造在后生过程中的作用随着深度而增加。地质构造在土壤中的作用较小，在风化壳和潜水中的作用比较大，而对岩石圈深层的作用则更大些。但是，当把气候的作用置于次要地位时，在地面一系列条件下地质因素可决定表生过程的地球化学类型。例如，硫酸型风化壳（硫化物矿床氧化带）分布的基本规律性取决于地质因子，即取决于相应岩石和矿床分布的规律性。

气候的影响是第二位的，还因为在湿润热带和荒漠中硫化物矿床的风化作用伴随着硫酸的出现。在湿润的热带地区这个类型的风化壳与砖红壤有明显的区别，而在荒漠中则与普通碳酸盐风化作用有明显的不同。但毕竟气候也对一些类型的风化壳的分布具有相当大的影响。

因此，一些风化壳的分布服从于地带性，但地带性是在决定硫化物岩石和矿床（褶皱带的分布，因为极大多数的硫化物矿床正位于该带中）分布的更普遍的地质 规律背景 上起作用的。

土壤、风化壳、岩石圈较深层中的过程在很多情况下取决于岩石的组成。在同一个气候条件下，石灰岩、黄铁矿化页岩、盐岩与其它岩石中的表生过程是以不同方式进行的。

C. C. Смирнов (1955) 根据对水的酸度降低的影响把硫化物矿床氧化带所有的矿物分成为**活性的**、**半活性的**和**非活性的**。很清楚，最大的表生变化是含有活性矿物的岩石。这些岩石与其中排出的水强烈地发生相互作用。

关于活性矿物的概念可扩及表生带的其它环境中。

矿物在一种介质中可能是活性的，而在另一种介质中则是非活性的。譬如，黄铁矿和其它重金属硫化物在风化壳中乃是活性的，这里的水富含氧，而硫化物的氧化导致硫酸的产生。但是，同是这个矿物在不含氧的深层间水中将是非活性的。

方解石乃是湿润气候条件下的活性矿物，那里的潜水弱度矿化并具有促使石灰溶解的酸性反应。相反地，在干燥的气候条件下方解石往往是惰性的，因为草原和荒漠地区中的强度矿化的氯化物-硫酸盐水已为 $CaCO_3$ 所饱和，故不溶解此种化合物。

П. А. Удодов、И. П. Онуфриенов 和 П. В. Кристалев (1959)引进了**岩石化学活性**的概念，亦即，关于岩石和天然水相互作用的能力。这一性能可以当天然水与矿物、岩石相互作用时溶液的 pH 变化来说明。

为了鉴定化学活性，作者提出了二个指标：1) 在 $pH=3$ 的酸性溶液中的化学活性 AK(3.0)；2) 在 $pH=6.2$ 的蒸馏水中的化学活性 AB(6.2)。

表 22 和 23 列举了有关的测定结果[1)]。

也有别的方法来鉴定岩石与其它试剂间的化学活性。

И. А. Юркевич (1958) 提出了**岩石还原容量**(BE)的概念。岩石还原容量是用岩石活性部分还原性矿物成分 (FeS_2、$FeCO_3$等等) 氧化时所需氧气量来测定的。根据作者的资料，对西西伯利亚低平原含有硫化物的中生代粘土来说，BE 为 1—13 毫克当量 O_2/100 克岩石，而对于火成岩和许多沉

---

1) 测定 AK 是用 $pH=3$ 的溶液（在 0.001 *N* 的 H_2SO_4 溶液中加入 0.02 *N* Na_2SO_4 溶液）来处理 0.1—0.25 毫米粒级的岩石标本(岩石预先粉碎)。悬浮液用离心机分离并在离心液中测定 pH。AB 的测定是用 $pH=6.2$ 的水来处理标本。水(酸)和岩石相互作用之后测出的 pH 愈大，则岩石的活性愈强。

表 22 矿物对氢离子的相对化学活性

(引自 П. А. Удоров 等人, 1959)

矿 物 名 称		在 AK (3.0) 酸中的 pH 值	在 AB (6.2) 水中的 pH 值	活性等级
白铁矿	FeS_2	2.85	2.75	I
磁黄铁矿	Fe_nS_{n+1}	3.0	5.75	II
黄铁矿	FeS_2	3.0	5.8	
硬水铝矿	$HAlO_2$	3.0	6.2	
菱锰矿	$MnCO_3$	3.0	6.2	
辉锑矿	Sb_2S_3	3.0	6.2	
硫锑铅矿	$Pb_5Sb_4S_{11}$	3.0	6.2	
方铅矿	PbS	3.0	6.3	
雌 黄	Ab_2S_3	3.0	6.3	
磁铁矿	$FeFe_2O_4$	3.0	6.4	
钠长石	$Na[AlSi_3O_8]$	3.0	6.5	
黄钾铁矾	$KFe_3[SiO_4]_2(OH)_6$	3.0	6.7	
菱铁矿	$FeCO_3$	3.0	6.8	
萤 石	CaF_2	3.08	6 2	III
透辉石	$CaMg[Si_2O_6]$	3.1	6.2	
蛇纹石	$Mg[Si_4O_{10}](OH)_8$	3.1	6.2	
闪锌矿	ZnS	3.1	6.4	
赤铁矿	Fe_2O_3	3.1	6.5	
橄榄石	$(Mg,Fe)_2SiO_4$	3.1	6.7	
正长石	$K[AlSi_3O_8]$	3.1	7.25	
角闪石	$Ca, Na(Mg, Fe^{2+})_4(Al, Fe^{3+})[(Si, Al)_4O_{11}](OH)_2$	3.1	7.4	
拉长石，类质同晶杂质的混合物	(Ab+An)	3.1	7.8	
霓辉石		3.1	7.9	
阳起石	$Ca_2(Mg, Fe^{2+})_5[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$	3.1	8.15	
霞 石	$Na(AlSiO_4)$	3.2	6.3	
白铅矿	$PbCO_3$	3.2	6.4	
重晶石	$BaSO_4$	3.2	7.3	
铬铁矿	$FeCr_2O_4$	3.25	7.4	
菱锌矿	$ZnCO_3$	3.33	6.4	

续表 22

矿物名称		在 AK (3.0) 酸中的 pH 值	在 AB (6.2) 水中的 pH 值	活性等级
硅灰石	$Ca_6[Si_6O_{17}]O$	3.4	6.6	Ⅳ
菱镁矿	$MgCO_3$	3.5	8.6	
(铝矾)硫酸铅矿	$PbSO_4$	4.2	6.2	
蔷薇辉石	$(Mn, Ca)SiO_3$	3.65	7.2	
石膏	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	4.4	6.8	
磷灰石	$Ca_5(Fe,Cl)[(P,As,V)O_4]_3$	4.8	8.7	
白云母	$KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$	5.35	8.9	Ⅴ
白云石	$Ca, Mg(CO_3)_2$	5.5	8.9	
冰岛石	$CaCO_3$	8.1	9.5	
方解石	$CaCO_3$	8.2	9.2	

表 23 岩石对于氢离子化学活性的概略分类

(引自 П. А. Удодов 等人, 1959)

活性等级	岩石化学活性类型	岩石名称	标本数量	AK(3.0)	AB(6.2)
Ⅰ	非活性的	含硫化铁的火成岩、变质岩、沉积岩	15	<3	<6.2
Ⅱ	活性中等的	火成岩、变质岩和均质沉积岩。疏松黄土状母质	50	3.0	6.2—6.4
Ⅲ	活性极弱的	含碱土元素的火成岩、变质岩和均质沉积岩	130	3.1—3.4	6.5—7.0
Ⅳ	活性较高的(依靠次生过程-次生活性)	裂隙为方解石和碳酸盐胶结的火成岩、变质岩和沉积岩。疏松黄土状类型的疏松沉积物	90	3.5—5.0	7.1—8.0
Ⅴ	强活性的(天然水中的重金属沉淀剂)	块状的碳酸盐-石灰性沉积岩(石灰岩、大理岩、白云岩等)。疏松的砂-粘质黄土状母质。	75	>5.0	8.1—9.5

积岩来说 BE 小于一个单位,在某些情况下则等于零。

具有高度还原容量的岩石对楔入岩石中的地下水发生重大影响,因而也对后生过程的进展产生重大影响。这些岩石

的后生过程导致了铀矿等矿石的形成(第十三章)。

测定岩石氧化性能的研究方法是由 Бардоши、Бод (1960)和 Л. С. Евсеева(Евсеева,Перельман, 1962)详细制定的。这一方法是测定铬混合液 pH 的变化，所研究的岩石标本放于此混合剂中。

所有这些方法是有条件的，只具有相对的意义。其结果由于表生过程的巨大复杂性，特别是这一过程与许多反应的生物化学性质有关，所以不可能完全搬用于自然环境中。

除了岩石化学组成以外，其它的地质条件，如地质构造，特别是断裂破坏、区域地层、现代火山作用等等对后成过程的分布表现出重大影响。这些因素对后成作用影响的某些方面将在下一章中予以叙述。

第九章　表生带后生过程的地球化学分类

后生过程的多种多样性可归併为若干种地球化学类型。作为这些过程的地球化学分类的基础是关于“标型元素”的概念。

标型元素

其迁移决定着后生过程的地球化学特点的化学元素、离子和化合物称为标型元素、标型离子及标型化合物。其标型程度取决于元素的克拉克值和迁移能力。

根据克拉克值的大小（表 24），全部元素可划分成两大组：主要元素组和次要元素组。主要元素组有高克拉克值，它们构成岩石的主体（Si、Al、Fe、Ca、Mg、Na、K、C、P、Cl、Ti），并且好象是“地球化学的专制者”，决定着其他元素的迁移条件（氧化-还原，酸-碱性等）。这一组中的某些元素可作为标型元素。

具有低克拉克值的元素属于次要元素组。由于低的克拉克值，这些元素不能决定环境的物理-化学条件，因而不能作为标型元素。例如，在岩石圈中，钠的克拉克值达2.5%。钠在水中和岩石中的高含量决定着盐层的存在和二氧化硅的迁移等等。因此，钠是许多表生过程的标型元素。而周期表中钠的同族化学元素——铷、锂、铯，在岩石中仅分别含万分之几、十万分之几和百万分之几。正是这样低的克拉克值决定

表 24　整个岩石圈和主要岩石类型中化学元素的平均含量

(引自 А. П. Виноградов, 1962)

元素	超基性岩（纯橄榄岩等）	基性岩（玄武岩等）	中性岩（闪长岩，安山岩）	酸性岩（花岗岩，花岗闪长岩）	沉积岩（粘土，页岩）	岩石圈的平均组成（二分酸性岩加一分基性岩）
H						
Li	5×10^{-5}	1.5×10^{-3}	2×10^{-3}	4×10^{-3}	6×10^{-3}	3.2×10^{-3}
Be	2×10^{-5}	4×10^{-5}	1.8×10^{-4}	5.5×10^{-4}	3×10^{-4}	3.8×10^{-4}
B	1×10^{-4}	5×10^{-4}	1.5×10^{-3}	1.5×10^{-3}	1×10^{-2}	1.2×10^{-3}
C	1×10^{-2}	1×10^{-2}	2×10^{-2}	3×10^{-2}	1.0	2.3×10^{-3}
N	6×10^{-4}	1.8×10^{-3}	2.2×10^{-3}	2×10^{-3}	6×10^{-2}	1.9×10^{-3}
O	42.5	43.5	46.0	48.7	52.8	47.0
F	1×10^{-2}	3.7×10^{-2}	5×10^{-2}	8×10^{-2}	5×10^{-2}	6.6×10^{-2}
Na	5.7×10^{-1}	1.49	3.0	2.77	0.66	2.50
Mg	25.9	4.50	2.18	0.56	1.34	1.87
Al	0.45	8.76	8.85	7.70	10.45	8.05
Si	19.0	24.0	26.0	32.3	23.8	29.5
P	1.7×10^{-2}	1.4×10^{-1}	1.6×10^{-1}	7×10^{-2}	7.7×10^{-2}	9.3×10^{-2}
S	1×10^{-2}	3×10^{-2}	2×10^{-2}	4×10^{-2}	3×10^{-1}	4.7×10^{-2}
Cl	5×10^{-3}	5×10^{-3}	1×10^{-2}	24×10^{-2}	1.6×10^{-2}	1.7×10^{-2}
K	3×10^{-2}	8.3×10^{-1}	2.3	3.34	2.28	2.50
Ca	0.70	6.72	4.65	1.58	2.53	2.96
Sc	5×10^{-4}	2.4×10^{-3}	2.5×10^{-4}	3×10^{-4}	1×10^{-3}	1×10^{-3}
Ti	3×10^{-2}	9×10^{-1}	8×10^{-1}	2.3×10^{-1}	4.5×10^{-1}	4.5×10^{-1}
V	4×10^{-3}	2×10^{-2}	1×10^{-2}	4×10^{-3}	1.3×10^{-2}	9×10^{-3}
Cr	2×10^{-1}	2×10^{-2}	5×10^{-3}	2.5×10^{-3}	1×10^{-2}	8.3×10^{-3}
Mn	1.5×10^{-1}	2×10^{-1}	1.2×10^{-1}	6×10^{-2}	6.7×10^{-2}	1×10^{-1}
Fe	9.85	8.56	5.85	2.70	3.33	4.65
Co	2×10^{-2}	4.5×10^{-3}	1×10^{-3}	5×10^{-4}	2×10^{-3}	1.8×10^{-3}
Ni	2×10^{-1}	1.6×10^{-2}	5.5×10^{-3}	8×10^{-4}	9.5×10^{-3}	5.8×10^{-3}
Cu	2×10^{-3}	1×10^{-2}	3.5×10^{-3}	2×10^{-3}	5.7×10^{-3}	4.7×10^{-3}
Zn	3×10^{-3}	1.3×10^{-2}	7.2×10^{-3}	6×10^{-3}	8×10^{-3}	8.3×10^{-3}
Ga	2×10^{-4}	1.8×10^{-3}	2×10^{-3}	2×10^{-3}	3×10^{-3}	1.9×10^{-3}
Ge	1×10^{-4}	1.5×10^{-4}	1.5×10^{-4}	1.4×10^{-4}	2×10^{-4}	1.4×10^{-4}

元素	超基性岩（纯橄榄岩等）	基性岩（玄武岩等）	中性岩（闪长岩，安山岩）	酸性岩（花岗岩，花岗闪长岩）	沉积岩（粘土，页岩）	岩石圈的平均组成（二分酸性岩加一分基性岩）
As	5×10^{-5}	2×10^{-4}	2.4×10^{-4}	1.5×10^{-4}	6.6×10^{-4}	1.7×10^{-4}
Se	5×10^{-6}	5×10^{-6}	5×10^{-6}	5×10^{-6}	6×10^{-5}	5×10^{-6}
Br	5×10^{-5}	3×10^{-4}	4.5×10^{-4}	1.7×10^{-4}	6×10^{-4}	2.1×10^{-4}
Rb	2×10^{-4}	4.5×10^{-3}	1×10^{-2}	2×10^{-2}	2×10^{-2}	1.5×10^{-2}
Sr	1×10^{-3}	4.4×10^{-2}	8×10^{-2}	3×10^{-2}	4.5×10^{-2}	3.4×10^{-2}
Y	—	2×10^{-3}	—	3.4×10^{-3}	3×10^{-3}	2.9×10^{-3}
Zr	3×10^{-3}	1×10^{-2}	2.6×10^{-2}	2×10^{-2}	2×10^{-2}	1.7×10^{-2}
Nb	1×10^{-4}	2×10^{-3}	2×10^{-3}	2×10^{-3}	2×10^{-3}	2×10^{-3}
Mo	2×10^{-5}	1.4×10^{-4}	9×10^{-5}	1×10^{-4}	2×10^{-4}	1.1×10^{-4}
Ru	—	—	—	—	—	—
Rh	—	—	—	—	—	—
Pd	1.2×10^{-5}	1.9×10^{-6}	—	1×10^{-6}	—	1.3×10^{-6}
Ag	5×10^{-6}	1×10^{-5}	7×10^{-6}	5×10^{-6}	1×10^{-5}	7×10^{-6}
Cd	5×10^{-6}	1.9×10^{-5}	—	1×10^{-5}	3×10^{-5}	1.3×10^{-5}
In	1.3×10^{-6}	2.2×10^{-5}	—	2.6×10^{-5}	5×10^{-6}	2.5×10^{-5}
Sn	5×10^{-5}	1.5×10^{-4}	—	3×10^{-4}	1×10^{-3}	2.5×10^{-4}
Sb	1×10^{-5}	1×10^{-4}	2×10^{-5}	2.6×10^{-5}	2×10^{-4}	5×10^{-5}
Te	1×10^{-7}	1×10^{-7}	1×10^{-7}	1×10^{-7}	1×10^{-6}	1×10^{-7}
I	1×10^{-6}	5×10^{-5}	3×10^{-5}	4×10^{-5}	1×10^{-4}	4×10^{-5}
Cs	1×10^{-5}	1×10^{-4}	—	5×10^{-4}	1.2×10^{-3}	3.7×10^{-4}
Ba	1×10^{-4}	3×10^{-2}	6.5×10^{-2}	8.3×10^{-2}	8×10^{-2}	6.5×10^{-2}
La	—	2.7×10^{-3}	—	6×10^{-3}	4×10^{-3}	2.9×10^{-3}
Ce	—	4.5×10^{-4}	—	1×10^{-2}	5×10^{-3}	7×10^{-3}
Pr	—	4×10^{-4}	—	1.2×10^{-3}	5×10^{-4}	9×10^{-4}
Nd	—	2×10^{-3}	—	4.6×10^{-3}	2.3×10^{-3}	3.7×10^{-3}
Pm	—	—	—	—	—	—
Sm	—	5×10^{-4}	—	9×10^{-4}	6.5×10^{-4}	8×10^{-4}
Eu	1×10^{-6}	1×10^{-4}	—	1.5×10^{-4}	1×10^{-4}	1.3×10^{-4}
Gd	—	5×10^{-4}	—	9×10^{-4}	6.5×10^{-4}	8×10^{-4}
Tb	—	8×10^{-5}	—	2.5×10^{-4}	9×10^{-5}	4.3×10^{-4}

元素	超基性岩（纯橄榄岩等）	基性岩（玄武岩等）	中性岩（闪长岩，安山岩）	酸性岩（花岗岩，花岗闪长岩）	沉积岩（粘土，页岩）	岩石圈的平均组成（二份酸性岩加一份基性岩）
Dy	5×10^{-6}	2×10^{-4}	—	6.7×10^{-4}	4.5×10^{-4}	5×10^{-4}
Ho	—	1×10^{-4}	—	2×10^{-4}	1×10^{-4}	1.7×10^{-4}
Er	—	2×10^{-4}	—	4×10^{-4}	2.5×10^{-4}	3.3×10^{-4}
Tu	—	2×10^{-5}	—	3×10^{-5}	2.5×10^{-5}	2.7×10^{-5}
Yb	—	2×10^{-4}	—	4×10^{-4}	3×10^{-4}	3.3×10^{-5}
Lu	—	6×10^{-5}	—	1×10^{-4}	7×10^{-5}	8×10^{-5}
Hf	1×10^{-5}	1×10^{-4}	1×10^{-4}	1×10^{-4}	6×10^{-4}	1×10^{-4}
Ta	1.8×10^{-6}	4.8×10^{-5}	7×10^{-5}	3.5×10^{-4}	3.5×10^{-4}	2.5×10^{-4}
W	1×10^{-5}	1×10^{-4}	1×10^{-4}	1.5×10^{-4}	2×10^{-4}	1.3×10^{-4}
Re	—	7.1×10^{-8}	—	6.7×10^{-8}	—	7×10^{-8}
Os	—	—	—	—	—	—
Ir	—	—	—	6.3×10^{-7}	—	—
Pt	2×10^{-5}	1×10^{-5}	—	—	—	—
Au	5×10^{-7}	4×10^{-7}	—	4.5×10^{-7}	1×10^{-7}	4.3×10^{-7}
Hg	1×10^{-6}	9×10^{-6}	—	8×10^{-6}	4×10^{-5}	8.3×10^{-6}
Tl	1×10^{-6}	2×10^{-5}	5×10^{-5}	1.5×10^{-4}	1×10^{-4}	1×10^{-4}
Pb	1×10^{-5}	8×10^{-4}	1.5×10^{-3}	2×10^{-3}	2×10^{-3}	1.6×10^{-3}
Bi	1×10^{-7}	7×10^{-7}	1×10^{-6}	1×10^{-6}	1×10^{-6}	9×10^{-7}
Po	—	—	—	—	—	—
Rn	—	—	—	—	—	—
Ra	—	—	—	—	—	—
Ac	—	—	—	—	—	—
Th	5×10^{-7}	3×10^{-4}	7×10^{-4}	1.8×10^{-3}	1.1×10^{-3}	1.3×10^{-3}
Pa	—	—	—	—	—	—
U	3×10^{-7}	5×10^{-5}	1.8×10^{-4}	3.5×10^{-4}	3.2×10^{-4}	2.5×10^{-4}

了这些元素在建立环境的物理-化学条 件中作 用不大。如果说，过程的化学级在许多情况下是取决于钠的话，那末，锂、铷、铯在这方面是没有意义的，它们不是标 型元素。 换言之，假如锂或铷的克拉克值和钠一样，那么，可以想象，这些元素

在表生过程中的作用也将是很大的。同样，钙可以是标型元素，而它的同族元素镭却不是；硫是标型元素，同族元素碲却不是；铁是标型元素，同族元素钴则不是；如此等等。

主要和次要化学元素之间的界线是相对的。在多数情况下，如果岩石中该元素含量不超过0.01%，那末它对表生地球化学的作用是不大的。稀有元素在某些岩石和矿床中的含量增高(如硫化物矿中的砷)，则其在表生过程中的作用也就随之增高，从而使他们可能成为标型元素。

但不是全部主要元素都是标型元素。只有其中那些在该条件下强烈迁移同时又能以某种程度富集的主要元素才起最大的作用。因此，难移动的钛，对于后生过程的地球化学作用是微弱的，虽然它具有高的克拉克值。我们可以这样表述活动性成分的本质：**表生过程的地球化学特点是以强烈迁移的、同时又聚集的标型主要元素为特征的** (Перельман, 1955)。

空气迁移元素与水迁移元素

标型元素可分为两个基本组。

空气迁移的标型元素和标型化合物是以气态迁移的，其中有氧、二氧化碳、硫化氢、甲烷等。这些气体对后生过程的影响很大。在许多情况下，它们决定着某种过程的地球化学特点。В. И. Вернадский(1933)首先特别深刻地揭示了气体的地球化学作用，并由 А. М. Овчинниковый 在其地下水地球化学分类(1955)中又予以发展。

气体主要是影响表生过程的氧化-还原条件。我们根据空气迁移元素的组成，区分出表生带三种基本的氧化-还原环境：(1)氧化环境；(2)无硫化氢的还原(潜育)环境；(3)硫化

氢还原环境。

氧化环境的特点，是在水中存在自由氧或其他强氧化剂。铁、锰、铜、钒、硫及其他许多元素均处于高度氧化状态(Fe^{3+}、Mn^{4+}、Cu^{2+}、V^{5+}、S^{6+}等)，岩体染成红、棕、黄色。在碱性环境中，Eh可能仅略高于零，一般>0.15伏特(至0.6、0.7伏特)；在酸性环境条件下，氧化环境的下限，Eh值超过0.4、0.5伏特(Eh=0.15—0.4伏特标志着还原条件)。标型元素是氧。

在无硫化氢的还原(潜育)环境。水中不含自由氧和其他强氧化剂或只含少量的氧。局部地区的水中尚有大量的二氧化碳和甲烷。但没有或只有少量硫化氢。在这种条件下，铁、锰容易移动(成 Fe^{2+}、Mn^{2+} 形态)。标型气体是二氧化碳，有的地方还有甲烷。在酸性环境中Eh低于+0.4、+0.5伏特，在碱性环境中则低于0.15伏特。岩体呈淡绿色、灰色和灰蓝色。在很低的电位下可能还原钒($V^{5+} \longrightarrow V^{3+}$)和铜($Cu^{2+} \longrightarrow Cu^{+} \longrightarrow Cu^{0}$)而形成这些金属的不溶性化合物。

硫化氢还原环境。水中不含自由氧和其他强氧化剂，但含有大量的硫化氢，局部地方有甲烷及其他碳氢化合物。铁和其他许多金属不移动，因为它们形成了难溶性的硫化物。标型化合物是硫化氢和部分碳氢化合物。这种环境主要表现于碱性条件(pH>7)，Eh值常低于零，局部地方达 -0.5、-0.6伏特。

后两种环境的差别，由硫化氢的含量所决定，而不取决于氧化-还原电位之值。在同样低的电位下，由于 H_2S 的含量不同，可以是第二种环境(如泰加沼泽)，也可以是第三种环境(如荒漠盐土)。

水迁移的标型元素和标型化合物就是以真溶液或胶体溶液的形式迁移的元素和化合物。属于这类的有氯离子、硫酸根离子、重碳酸根离子、钙、镁、钠等。水迁移元素对表生过程

也有重大影响，并在许多情况下决定着表生过程的特点。

空气迁移元素在水溶液中是以离子或分子形态（如氧成 Na_2SO_4 形态、碳成 $CaCO_3$ 形态）迁移的。然而对空气迁移元素来说，最典型的是以气态迁移（其中包括溶于水中的气体形态）。但对水迁移元素来说，以气体状态迁移是不典型或几乎不典型的。

水迁移环境有许多种，其中每一种环境均以某些标型离子和标型化合物为特征。水迁移的标型元素在很大程度上决定着天然水的酸-碱条件及其浓集程度。

根据水迁移元素的组成，水迁移环境有以下主要类型：

1．强酸性型（$pH<4$）；标型离子是 H^+，局部为 SO_4^{2-}、Fe^{3+}、Al^{3+}、Zn^{2+}、Cu^{2+} 等。

2．酸性型（$pH<6.5$，但 >4）；标型离子是 H^+，有机酸阴离子。

3．中性和弱碱性重碳酸钙型（$pH=6.5—8.5$）；标型离子是 Ca^{2+}、HCO_3^-。

4．中性和弱碱性氯化物-硫酸盐型；标型离子是 Na^+、Cl^-、SO_4^{2-}。

5．中性和弱碱性石膏型；标型离子是 Ca^{2+}、SO_4^{2-}。

6．碱性苏打型（$pH>8.5$）；标型离子和标型化合物是 HCO_3^-、OH^-、SiO_2、Na^+。

化学元素的水迁移强度

为了鉴别表生带各种环境中化学元素的行为，迁移强度的数量指标极其重要。因此，有关水中元素含量的资料是不能利用的，因为各元素的克拉克值不同。例如，表 25 的资料不能说明哪个元素——是锌还是硅在河水中迁移更为强烈。虽

然硅在水中的含量较锌高（Si 为 10 毫克/升，Zn 为 0.05 毫克/升），但硅在岩石中的含量同样也远较锌高（Si 为 29.5%，Zn 为 0.008%）。

表 25　根据化学元素在河水中的含量（m_x）和岩石圈中的含量（n_x）（计算水迁移系数的实例）[1]

数值名称	量测单位	Si	Ca	Zn	Cu	Fe
m_x	毫克/升	10	50	5×10^{-2}	3×10^{-3}	1
n_x	%	29.5	2.96	8.3×10^{-3}	4.7×10^{-3}	4.65
K_x		0.07	3.3	1.2	0.12	0.04

1）我们采取：水的矿质残渣等于 500 毫克/升，岩石中元素含量为克拉克值。

元素水迁移强度的数量指标，可由迁移能力方程式得出（Перельман, 1956,1961）。

假设以 b_x 表示元素 x 在某自然体系中的全部数量，则处于移动状态的数量可用 Δb_x 表示。这样，转为移动形式（例如转到天然水中）的物质的相对数量即为$\frac{\Delta b_x}{b_x}$，而在单位时间为$\frac{\Delta b_x}{b_x}\cdot\frac{1}{\Delta t}$。此值显然反映了化学元素的迁移强度，我们以符号 P_x 表示之。

应用于风化壳时，P_x 就意味着一克该元素物质的淋溶速度。转换成微分式，即得下列迁移强度（迁移能力）方程式：

$$P_x=\frac{db_x}{b_x\,dt}$$

由于$\frac{db}{b}=d\ln b$，所以上述方程式可改写为：

$$P_{\text{х}}=\frac{d\ln b_{\text{х}}}{dt}$$

可惜，此方程式至今未能解开，因为我们不知道该元素物质在岩石中的数量是按什么规律随时间变化的，也就是说，我们不知道 $b=f(t)$ 函数关系的特点。

假如在某种过程中水迁移强度是一常量（$P_{\text{х}}=$常量），那末就能简单地解出上述方程式：

$$P_{\text{х}}\cdot dt=d\ln b_{\text{х}}$$

$$\int_{t_1}^{t_2}P_{\text{х}}dt=\int_{b_1}^{b_2}d\ln b_{\text{х}}$$

$$P_{\text{х}}(t_2-t_1)=\ln\frac{b_2}{b_1}$$

$$P_{\text{х}}=\frac{\ln\frac{b_2}{b_1}}{t_2-t_1}$$

或者

$$b_2=b_1\cdot e^{-P_{\text{х}}(t_2-t_1)}$$

换言之，如果迁移强度 $P_{\text{х}}$ 为一常量，则在淋溶过程中该元素物质的数量减少服从于图 34 展示的规律。

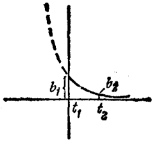


图 34 在迁移能力之值不变（$P_{\text{х}}=$常数）的条件下，化学元素在风化壳中的含量（b）与时间的关系

作者曾计算了各种风化条件和各种元素的 $\ln b_2-\ln b_1$ 值（Перельман, 1941, 1956, 1962 等），该值摆动于 n 到 $0.0n$ 之间。例如，对巴统区的安山岩红壤风化壳，曾获得如下的 $\ln b_2-\ln b_1$ 值（Перельман 和 Батулин, 1962）：对于 SiO_2 为 -1.58，TiO_2 为 -2.73，Al_2O_3 为 -1.09，CaO 为 -3.8，MgO

为-0.75，K_2O为-4.37，Na_2O为-3.08。假设该处风化作用延续了一百万年（整个第四纪），并且淋溶强度（P_x）变化了*，则其淋溶强度如下：对于SiO_2为-1.58×10^{-6}，TiO_2为-2.73×10^{-6}，CaO为-3.08×10^{-6}，MgO为-7.5×10^{-7}等等。

这些数值表示一克该元素物质每年被淋溶出的那一部分。计算是很粗略的，但它提供了元素水迁移强度可能有一定顺序的概念。

确定P_x值在多数情况下是相当困难的。为此，作者曾建议利用水迁移系数(K_x)来表示元素的水迁移强度。水迁移系数K_x等于化学元素x在水的矿质残渣中的含量与流出该水的岩石中的含量之比[1]。K_x值越大，元素的迁移能力越高。这种关系可用下式表示：

$$K_x=\frac{m_x 100}{an_x}$$

其中m_x是元素x在水中的含量，毫克/升；

n_x是元素x在岩石中的含量，%；

a是水的矿质残渣，毫克/升。

K_x的确定使得有可能来比较主要元素和次要元素的迁移强度。注意上述举例，可看到：锌比硅的移动强17倍（见表25）。K_x值不仅可用于鉴别元素自风化壳中流失的强度，而且还可以鉴别在其他多种环境中，其中包括深变质亚带中

---

* 似应为"淋溶强度不变"——译者。

1) 已查明：水迁移强度P_x与K_x值之间有下列关系：

$$\frac{P_x}{P_y}=\frac{K_x}{K_y}$$

即对于某过程来说，元素x和元素y的水迁移系数(K)之比等于其迁移能力(P)之比(Перельман, 1956)。

元素的水迁移强度。由于地下水化学成分的形成是个极复杂的现象，而且溶于水的岩石成分极不相同，所以对于深变质亚带来说，不用含水的岩石中的元素含量，而是利用岩石圈中的平均克拉克值作为 n_x 值更为正确。计算地下水深层的 K_x 值，就能评价在其中全部元素（无论是主要元素还是稀有元素）的迁移强度。确定了 K_x，就能建立在各种过程中的**元素迁移序列**。

表 26 的左半边表示温带硅酸盐岩体风化壳的元素迁移序列。这个序列是著名的 Б. Б. Полынов 迁移序列(1934, 1948)的进一步发展。

在风化过程中，氯和硫（成 SO_4^{2-} 形态）流失最强烈；其次是钙、镁、钠、氟、锶组成"易流失元素"组（K_x 值从 1 至 10—20）；流失较弱的"移动元素"是 Cu、Ni、Co、Mn、P、硅酸盐中的 SiO_2（K_x 值从 1—2 至 0.1）；最后是最难移动的元素如Fe、Al、Ti、TR*、Zr、Hf、Pt——"惰性和实际上不移动元素"组($K_x<0.1$)。

分析这些序列表明：在风化过程中，元素以不同的速度进入水中；它们以整组(如 Si、Ni、Co、Cu) 迁移；在风化壳的风化进程中应该积聚最难移动的元素(Fe、Al、Ti、Zr 等)。

如下一章将要阐明的，这些迁移作用对于次生扩散晕的形成以及某些表生矿床的形成都有直接的关系。应该指出：表 26 列举的序列仅适用于上面指出的条件。

在热带和极圈地带，风化作用按不同方式进行，那里 K_x 值也不同(例如：冰沼带风化作用中，铁有较高的迁移能力)。

石灰岩、盐岩以及富含硫化物的岩石，就是在温带气候条件下，其风化作用也具有不同的 K_x 值（如硫化物矿床的氧化带中铁和铝具有高的迁移能力）。

---

* 原文如此——译者。

表 26

迁移强度	氧化环境 K_x（1000 100 10 1 0.1 0.01 0.001）	迁移相对性（←→ 弱 ←┘└→ 强）	强还原环境 K_x（1000 100 10 1 0.1 0.01 0.001）
很强	Cl, I, Br, S	Cl, Br, I ←→	Cl, I, Br
强	Ca, Mg, Na, F, Sr, Zn, U	Ca, Mg, Na, F, Sr ←→ Zn, U ←	Ca, Mg, Na, F, Sr
中度	Co, Si, P, Cu, Ni, Mo, K	Si, P, K ←→ Cu, Ni, Co ←	Si, P, K
弱和微弱	Fe, Al, Ti, Y, Th, Zr, Hf, Nb, Ta, Ru, Rh, Pd, Os, Pt, Sn	→ (Zn, U, Cu, Ni, Co) Al, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Pt, Ir, Sn ←→	Al, Ti, Sc, V, Cu, Ni, Co, Mo, Th, Zr, Hf, Nb, Ta, Ru, Rh, Pd, Os, Zn, U, Pt

测定 K_x 值时，可能由于化学元素自大气中进入（这对于滨海地区的 Cl、Na、SO_4^{2-}，有时还有 I 格外重要）以及其他某些因素而发生错误。因此，K_x 值不应具有绝对意义，它只是概略指明元素的迁出应列入哪一个序列。在一个序列内各元素的流失顺序并不是一定的。

对于每一种水迁移环境来说，都具有自己特有的迁移序列。表 26 展示了硫化氢强还原环境中的迁移序列。在这种条件下，所有形成不溶性硫化物的金属元素均属于第四组（惰性元素组）。

将两个序列进行比较，便引导出“**迁移相对性**”的概念，即同一元素在不同环境中迁移强度的差别。不同过程中元素水迁移系数之比可作为迁移相对性的数量指标。例如：在硫化物矿床的氧化带和湿润气候区的风化壳中，锌强烈迁移，其水迁移系数超过 1（$K_{Zn}=n$）；相反，在盐渍-硫化物过程的条件下，锌形成不溶性硫化物（ZnS），其水迁移系数小于 0.1（$K_{Zn}=0.0n$）。这是迁移相对性极为明显的例子。水迁移系数

之比我们称之为相对性系数(C)，对于 Zn 来说它接近于 100 ($C_{Zn}=n/0.0n=100$)。

对于钽、铂、锆、铪及其他一些元素来说，具有另一种相对性数值。这些元素在表生带几乎不形成可溶性化合物，并且在风化壳、在深变质亚带的盐渍-硫化物过程的条件下，这些金属的水迁移系数均不超过 0.01。因此，这些元素的相对性系数接近于 1，这就是说，惰性金属具有低的迁移相对性。

迁移相对性还与环境条件有关。我们比较一下即可发现，同一种元素其迁移相对性系数可能高也可能低。在所研究的过程中，元素的地球化学相对性越高，就越可能形成该元素的富集，其中包括形成矿床。

关于化学元素的迁移形态(空气迁移、水迁移)、迁移强度(K_x)以及迁移相对性的概念，是元素的表生迁移地球化学分类的依据。

按表生迁移特点区分的元素的地球化学分类

A. 空气迁移元素

A_1 活泼元素(形成化合物)

O, H, C, N, I.

A_2 惰性元素(不形成化合物)

Ar, Ne, He, Kr, Xe, Rn

Б. 水迁移元素

$Б_1$ 强移动的阴离子($K_x=n\times10—n\times100$)

S, Cl, B, Br

$Б_2$ 移动元素($K_x=n$)

$Б_{2a}$ 阳离子

Ca, Na, Mg, Sr, Ra

Б$_{2б}$ 阴离子

F

Б$_3$ 弱移动元素($K_x=0.n$)

Б$_{3a}$ 阳离子

K, Ba, Rb, Li, Be, Cs, Tl

Б$_{3б}$ 主要以阴离子形态移动的元素

Si, P, Sn, As, Ge, Sb

Б$_4$ 氧化环境中移动的和弱移动的($K_x=n-0.n$)、强还原环境中惰性的($K_x<0.1$)元素

Б$_{4a}$ 氧化环境的酸性、弱酸性水中强烈迁移，而在中性、碱性水中移动性低(主要以阳离子形态迁移)的元素

Zn, Ni, Cu, Pb, Cd, Hg, Ag

Б$_{4б}$ 在酸性和碱性水中都强烈迁移，或在碱性水中比之酸性水中迁移更为强烈(主要以阴离子形态迁移)的元素

V, U, Mo, Se, Re

Б$_5$ 在潜育还原环境中移动的和弱移动的($K_x=n-0.n$)，而在氧化环境中惰性的($K_x=0.0n$)元素

Fe, Mn, Co

Б$_6$ 在多数环境中均难移动的元素

Б$_{6a}$ 形成化合物的微迁移元素

Al, Ti, Zr, Cr, TR, Y, Ga, Nb, Th, Sc,

Ta, W, In, Bi, Te

Б$_{6б}$ 不形成或几乎不形成化合物的元素(天然金属)

Os, Pd, Ru, Pt, Au, Rh, Ir

这个分类适用于大陆表生带。在一组范围内，化学元素按克拉克值减少的顺序排列。因为这个顺序一般和元素富集程度的减少及其在表生过程中作用的降低是一致的。

在分类中，仅反映了元素迁移的最有代表性的特点。在某些环境中可能出现相当大的偏差。部分元素有“双重性”。例如：Co和Fe、Mn同划入$Б_5$组，但按其在表生带行为的某些特点，又允许将Co列入$Б_{4a}$组（和Ni、Cu、Zn等一组）。铬列于难移动元素组（$Б_6$），但在荒漠的局部地方，它却有相当大的移动性，并就其迁移特点来说，与V、U、Mo、Se（$Б_{4б}$）相类似。

锆、钇及其它某些难移动元素能以有机络合物形态移动，因此，在泰加沼泽、冰沼等地区，这些元素的迁移强度增高。在硫化物矿床氧化带的硫酸水中，金属元素（$Б_4$、$Б_5$、$Б_6$组）的迁移能力也可提高。

因而，我们提出的分类只顾及表生带最广泛的元素迁移。在一些比较稀少的特殊条件下（强酸性、强碱性环境等），$Б_3$、$Б_4$、$Б_5$、$Б_6$组的元素也可出现比较强烈的迁移。

后生过程的分类

同样一种后生过程，既可在土壤中，又可在风化壳和含水层中发展。例如：导致硫化氢形成的硫酸盐的微生物还原（反硫化）过程可进行在海水与海底淤泥（黑海）、盐湖淤泥、盐土及深层地下水中；盐分的累积可在盐湖、盐土中进行；苏打的形成可在土壤（碱土）和深层地下水中进行。从另一方面说，在同样一种自然体中又可发展属于不同地球化学类型的过程。

垂直分异特别重要：在土壤和风化壳的上层发展着与下

层不同的现象。

在不同自然条件中后生作用的共性，使得有可能划分出为数不多的、基本的后生过程地球化学类型(表 27)。

表 27　后生过程的地球化学基本类型

水迁移元素	空气迁移元素			
	O_2		$CO_2(CH_4)$	H_2S
	氧化型		无硫化氢的还原型	硫化氢型
	含有还原剂的岩体中	不含还原剂的岩体中		
$H^+, SO_4^{2-}, (Fe^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+})$	硫酸型	—	—	硫酸硫化物型
H^+, HCO_3^-，有机酸	酸性水氧化	酸性型	无碳酸盐潜育型	—
$Ca^{2+}, HCO_3^-, Mg^{2+}$	中性弱矿化水氧化	中性碳酸钙型	碳酸盐潜育型	—
Cl^-, SO_4^{2-}, Na^+	中性强矿化水氧化	氯化物-硫酸盐型	盐渍潜育型	盐渍-硫化物型
Ca^{2+}, SO_4^{2-}	—	石膏型	石膏潜育型	
$Na^+, HCO_3^-, OH^-, SiO_2$	苏打水氧化	苏打型	苏打潜育型	苏打硫化氢型

后生过程的每一类型在地壳中都具有广泛分布，它无论对于土壤还是对于风化壳、大陆沉积物及深变质亚带来说均有所表现。表 28 综合了我们对于某些过程分布的认识。

在这个分类中，后生过程的每种地球化学类型都以共同存在于水中的空气迁移元素和水迁移元素的一定组合为特征。分类的原则由表 27 看得很清楚。表 27 仅列举了基本的类型，然而上述原则也适用于其他过程的划分以及在一个类型范围内后生过程的更详细的分类（亚类、种等）。

我们列举了其他类型的简要特征以作例证，这些类型可

表 28　后生过程基本类型的分布

垂直亚带 \ 后生过程	硫酸型	酸性型	中性碳酸盐型	氯化物-硫酸盐型	石膏型	苏打型
土　壤	硫化物矿床的矿体上的土壤	生草灰化土，红壤，灰色和棕色森林草原土，脱碱土	草原黑钙土，栗钙土，灰钙土，黑色石灰土	草原和荒漠的某些盐土的上层	阶地古盐化土壤	碱土
风化壳	硫化物和硫的矿床氧化带。黄铁矿化粘质页岩和粘土的风化壳	湿润温带和热带的无碳酸盐岩石风化壳	草原和荒漠的风化壳	盐渍岩体和盐矿的风化壳	盐矿的石膏帽	—
大陆沉积物	—	湿润气候区的坡积物	干旱气候区的坡积物和洪积物	荒漠盐渍沉积物	—	红色沉积物
深变质亚带（含水层）	被含氧水淋洗的含硫化物岩体	湿润气候条件下的无碳酸盐岩体	含碳酸盐岩体（石灰岩、白垩土、黄土）	盐渍岩体，荒漠的地下水层	深层氯化钙水同上层硫酸盐水的接触处	森林草原和黑土草原带的复矿砂岩，有自流水的深砂层

续表 28

垂直亚带 \ 后生过程	无碳酸盐潜育型	碳酸盐潜育型	盐渍潜育型	石膏潜育型	苏打潜育型	盐渍-硫化物型	苏打硫化氢型
土壤	冰沼沼泽土，泰加沼泽土，热带沼泽土	北方草原的草甸土和沼泽土，森林和冰沼带的碳酸盐草甸土和沼泽土	具有弱还原环境的盐土	草甸土(石膏层)	苏打草甸碱土	盐土的底层	碱化土，碱土
风化壳	北部泰加和冰沼的平原地区的风化壳	—	—	—	—	—	—
大陆沉积物	湿润气候区的冲积物	森林草原和北部草原的冲积物	具有弱还原环境的盐湖淤泥	—	苏打盐湖的淤泥	具有强还原环境的盐湖淤泥	—
深变质亚带（含水层）	主要是湿润气候条件下的无碳酸盐岩体	含碳酸盐但不含硫酸盐的岩体	干旱气候条件下的岩体	石膏层中的含水层	—	石油矿床的深层	毁坏了的石油矿，被弱矿化水淋洗的沥青质石灰岩和页岩

根据上述原则进行分类。

由于煤的氧化，在煤田地段可出现后生过程的特殊类型。在个别情形下，氧化进行得如此强烈，并放出大量的热，以致煤自燃起来。这样，就造成了岩体极特殊的后生变化。由于煤是在相当缺氧的地段燃烧的，故形成了这样一些气体产物，如氨、二氧化硫、硫化氢、烃。

在地下煤层燃烧地段上的岩体表面大大变热，各种气体产物就沿着裂隙移动，并在裂隙中留下这样一些次生矿物：氯化铵、硫磺等。硫的氧化可导致游离硫酸的形成以及硫酸型后生作用的发展。结果岩石发生强烈变化与淋洗，并在岩石中出现明矾及铝的其他矿物。

不难证实，上述过程在我们拟定的分类中占有自己的位置。它同具有 NH_3、SO_2、CH_4、H_2S 等气体的空气迁移元素的特殊类型是符合的。水迁移元素是 SO_4^{2-}、Al^{3+}(有时是 Fe^{3+})。类似现象在拉瓦特村(塔吉克斯坦)附近的雅格诺勃河谷的侏罗纪含煤层岩体中亦有发展。

对于超基性岩的风化壳，在湿热气候条件下具有特殊的后生变化。在这种风化壳的下层产生了高 pH 值(碱性环境)，SiO_2、镁、镍强烈迁移并积聚起来。

这种过程的特点是，形成和积累着蛋白石、菱镁矿($MgCO_3$)、海泡石[$Mg_3(Si_4O_{11})H_2O \cdot nH_2O$]、水菱镁矿[$Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$]、蜡蛇纹石[$Mg_4(Si_4O_{10})(OH)_4 \cdot 4H_2O$]、滑硅镍矿[$Ni_4(Si_4O_{10})(OH)_4 \cdot 4H_2O$]。

И. И. Гинзбург 在乌拉尔蛇纹岩古老风化壳中对此现象做了最详细的研究(Гинзбург,1947)。

在同一自然体中，不同的后生过程可能同时在同一层中进行，即并存着不同的后生过程。这时不排除相反过程如潜育过程和盐渍-硫化物过程的并存。

我们设想，在含水层中有硫化氢，并成强还原环境；但是H_2S的含量不足以化合岩石所含的全部三价铁。这时铁将被还原，而且一部分铁原子将保留于硫化物形态，而另一部分将以$Fe(HCO_3)_2$及其他化合物形态迁移。

换言之，在硫化氢不足的条件下，可能在铁迁移的同时并存着黄铁矿的形成作用。这样，就再次显示出浓度的重大作用，关于这一点，我们在第三章已谈过了。

在岩石中常常具有无硫化氢的还原(潜育)环境，但在埋藏着有机物质的地段可造成硫化氢还原环境。其结果，在同一含水层中可能既发展着潜育过程，又发展着盐渍-硫化物过程。所有这些，如潜育-硫化物过程(当盐渍-硫化物过程占优势时)和硫化物-潜育过程(当潜育作用占优势时)可以说是后生过程的过渡类型。

第十章 氧化系列的后生过程

硫酸过程

硫酸过程是发生于含有硫化物或游离硫的岩石中。如富含氧的水作用于这些岩石，则硫化物氧化形成硫酸。

$$FeS_2 + 7\,O + H_2O \longrightarrow FeSO_4 + H_2SO_4$$

$$2\,H_2O + 2\,S + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,H_2SO_4$$

结果，水变成强酸性（pH 值降至 1—2），水中硫酸盐离子的含量显著增加。在酸性环境中，铝（在其他大多数过程中是惰性的）、铁、铜、锌及其他金属具有很高的迁移能力。除了氧以外，三价铁的硫酸盐、硫酸以及硫酸铜也可作为硫化物的直接氧化剂。Eh 达 +0.6 伏，有时达 +0.7 伏。

图35表示硫化物矿床氧化带水的 Eh 和pH 值（根据 Баас Бекинг 等，1963）。在硫酸过程中，把硫和硫化物氧化成H_2SO_4的硫细菌是一个重要的因素。同时水的 pH 降至 1。这些细菌生活于煤田酸性水中和某些硫化物或硫的矿床之中（在朔尔苏、高尔达克与其他硫矿床中）。

硫细菌可能也参加硫化物矿床的氧化。这些细菌见于许多氧化带之中（Кузнецов 等，1962）。这些细菌生存的最适条件为 pH 3—4。但它们在 pH 0.2—0.6（相当于 5—10%H_2SO_4溶液的环境中）时仍能继续存在（Бирштехер，1957）。

黄铁矿和黄铜矿的氧化产物之一是 硫酸亚铁 （$FeSO_4$），它在强酸环境中在化学上已不能再进一步氧化。但是实验室的试验表明，在硫细菌的作用下，硫酸亚铁在强酸环境中还

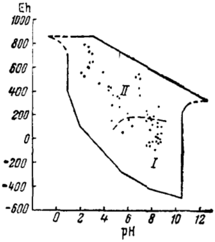


图 85 矿井水 Eh-pH 参数。全图区别原生矿中水(Ⅰ)和自氧化带流出的水(Ⅱ)(根据 Баас Бекинг 等,1963)

可以氧化，其结果，形成 $Fe_2(SO_4)_3$——硫化物的强氧化剂。

$$2\,MeS + 2\,Fe_2(SO_4)_3 + 2\,H_2O + 3\,O_2 \longrightarrow$$

$$2\,MeSO_4 + 4\,FeSO_4 + 2H_2SO_4$$

在 Баас Бекинг 等(1963)的试验中，用无机方法氧化黄铁矿，在 Eh 为 650 毫伏时，溶液的 pH 降至 3.1。当铁细菌参加这一过程时使 pH 降至 2，而 Eh 提高到 +850 毫伏。

实验室试验证明了辉钼矿、黄铜矿、辉铜矿、斑铜矿、铜蓝及其它硫酸盐被微生物氧化的可能性。

根据微生物资料，试验中用微生物氧化黄铁矿和黄铜矿比用纯化学方法要快得多（Кузнецов 等，1962）。导致形成 $FeSO_4$ 的氧化作用的第一阶段可能带有纯化学的性质，而 $FeSO_4$ 氧化成 $Fe(SO_4)_3$ 则为生物化学性质。

硫酸过程发生于土壤、风化壳以及水成岩的化学深变质亚带内。研究得最多的是风化壳内进行的过程，硫化物矿床的氧化带是风化壳的变种。

在硫化物矿床的氧化带，含有铜、铁、砷、锑等亲铜元素的硫化物矿的氧化，产生强酸性反应，并形成硫酸盐、磷酸盐

和氢氧化物等有特征的矿物的复合体。由于这一过程具有巨大的实践意义，所以硫化物矿床氧化带的形成是研究得比较好的。除了阐明各别矿床的研究以外，还有综合的著作，在这些著作中，特别应该指出 С. С. Смирнов 的经典著作(1955)，В. В. Щербина(1955)也研究了氧化带的地球化学。

已进行的一些研究已确定了一系列的规律性。对此我们将不加评定，而是让有兴趣的读者去读上面这些作者的著作。这里我们仅仅指出：氧化带的结构取决于气候条件、原生矿床的矿物组成、矿床的结构和构造以及岩石的组成等。

溶液 pH 的阶段性是氧化带发展的特点（从强酸性至弱碱性），与水的 pH 相应的氧化矿床的矿物组成也在改变。由酸性环境向中性和弱酸性过渡，随之出现碳酸盐、磷酸盐、含水硅酸盐。В. В. Щербина (1955) 引用了如下的«矿床表生带矿物转化系列»。

铁矿的转化系列是：

$$\underset{\text{黄铁矿}}{FeS} \longrightarrow \underset{\text{水绿矾}}{FeSO_4 \cdot 7H_2O} \longrightarrow \underset{\text{纤铁矾}}{Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9\,H_2O} \longrightarrow$$

$$\underset{\text{黄钾铁矾}}{KFe_3(OH)_6(SO_4)_2} \longrightarrow \underset{\text{褐铁矿}}{2\,Fe_2O_3 \cdot 3\,H_2O}$$

铅矿的转化系列是：

$$\underset{\text{方铅矿}}{PbS} \longrightarrow \underset{\text{铅矾}}{PbSO_4} \longrightarrow \underset{\text{白铅矿}}{PbCO_3} \longrightarrow \underset{\text{磷绿铅矿}}{Pb(PO_4)_3Cl} \longrightarrow \underset{\text{钒铅矿}}{Pb_5(VO_4)_3Cl}$$

铜矿的转化系列是：

$$\underset{\text{黄铜矿}}{CuFeS_2} \longrightarrow \underset{\text{斑铜矿}}{CuFeS_4} \longrightarrow \underset{\text{铜蓝}}{CuS} \longrightarrow \underset{\text{辉铜矿}}{Cu_2S} \longrightarrow \underset{\text{硫化铜}}{CuS, Cu_2S} \longrightarrow$$

$$\underset{\text{胆矾}}{CuSO_4 \cdot 5H_2O} \longrightarrow \underset{\text{斜方假孔雀石}}{Cu_5(OH)_4P_2O_8} \longrightarrow \underset{\text{孔雀石}}{CuCo_3Cu(OH)_2} \longrightarrow$$

$$\underset{\text{硅孔雀石}}{CuSiO_3 \cdot 2H_2O} \longrightarrow \underset{\text{三水矾铜矿}}{Cu_3V_2O_8 \cdot 4\,H_2O}$$

锌矿的转化系列是：

$$\underset{\text{闪锌矿}}{ZnS} \longrightarrow \underset{\text{皓矾}}{ZnSO_4 \cdot 7H_2O} \longrightarrow \underset{\text{菱锌矿}}{ZnCO_3} \longrightarrow \underset{\text{异极矿}}{Zn_2(OH)_2SiO}$$

氧化带不是均一的，在它的垂直方向可以划分出一系列亚带：淋溶亚带、近地表亚带和具有富含氧化矿床亚带等（Смирнов,1955）。这些亚带并不是在所有矿床中都有的。

氧化带的形成是延续一些地质时期的长过程。随着气候条件和地质构造的变化，不同的过程互相更替。上层被侵蚀了，接着而来的变化则影响到氧化带更深的部位。所有这些均证明了现象的复杂性，以及用历史观点来研究氧化带的必要性。

在南乌拉尔河(如勃利亚瓦)、中央哈萨克斯坦、卡拉马佐尔、北西伯利亚地台和其他地区，许多硫化物矿床氧化带的古老年龄已被证明。在卡拉马佐尔的一些矿床氧化带是上白垩纪时代的(或稍晚些)。

氧化带排出的水与该区其他水相比，其特点是pH降低，SO_4^{2-}、Zn^{2+}、Cu^{2+}、MoO_4^{2-}和其他一些金属的含量提高。铜和锌的水扩散晕有数百米，有时为1—2公里。测定水中重金属的含量，在一些情况下测定SO_4^{2-}和pH也一样可以找寻铜、锌、钼以及其他硫化物矿床。

П. А. Удодов等人(1962)在西伯利亚的研究证明：氧化带的水有时矿化度比周围的高十倍（在兹密依诺果尔斯克区分别为750—850毫克/升，70—170毫克/升）。在诺里里区硫化物矿床水扩散晕中含有200毫克/升的SO_4^{2-}，而周围为10毫克/升。

金属在扩散晕水中含量的变动取决于一年中的时间和天气。如在阿尔泰和萨彦岭地区雨后其含量明显增加。在找矿时这些规律是应该加以考虑的。

А. В. Щербаков(1959)曾确定：在克里沃罗日耶，碳酸盐化石英岩的氧化使地下水中碳酸气丰富起来，碳酸气以游离状态分离出去，显然，这种气体的形成是与硫酸对$CaCO_3$

的分解有关的。其反应按下式：

$$CaCO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + H_2O + CO_2 \uparrow$$

这一反应也广泛分布于石灰岩中硫化物矿脉的氧化带之中，石灰岩的分解形成喀斯特，其中包括溶洞(矿床喀斯特)。根据 A. B. Щербаков 的意见， 这些现象很可以作为天山硫化物矿床的特点。

在多年冻土发育的地区，硫化物的氧化促使冻土消融，因为这一氧化反应是放热的。冻土母质中冻层间可融区的出现常常是由于硫化物的氧化。如在诺里耳斯克区，大部分矿体是与融冻土一致的。根据冻土研究所的资料，在冻土中氧化还原电动势变化于 0.5—1.5 伏之间，氧化作用使冻层的温度提高，例如，凯-哈伊斯克硫化物矿床的上层年平均温度为-6°C，而周围的母岩为-10°C(Удодов 等，1962)。

在硫化物氧化时温度的发散可能导致矿床的自燃。例如美国(阿纳康达)、西班牙(胡埃洛夫)许多黄铁矿矿床的火灾即与此有关。

形成黄铁矿的页岩、粘土和煤的风化壳，其特点是水呈明显的酸性反应，水中有丰富的铁和铝，而在风化母岩露出地表或直接处于地表的地方发现有这样一些矿物：如钾明矾($KAl(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$)、黄钾铁矾($KFe_3^{3+}(SO_4)_2(OH)_6$)、毛矾石($Al_2(SO_4)_3 \cdot 6\,H_2O$)、板铁矾($Fe^{3+}H(SO_4)_2 \cdot 4\,H_2O$)、白铁矾($Fe^{3+}H(SO_4)_2 \cdot 2\,H_2O$)、针绿矾($Fe_2^{3+}(SO_4)_3 \cdot 9\,H_2O$)等。在北高加索黑色马扩普粘土以及喀尔巴阡渐新世的麦宁特页岩的风化地带可以观察到类似的现象(Голева,1959)。根据 Г. А. Голева 的材料，流经页岩的水 pH 从 6.9 降低至 2.9，水中含有丰富的铝(达40毫克/升)、铁(达50毫克/升)以及锰、铅、砷。

当煤矿开采时，氧气沿着坑道流入煤层，矿井水变成含氧

的。结果使煤系中存在的黄铁矿开始强烈氧化，水成为强酸性(<pH3)，其中含有丰富的铁(达 10 克/升)。显然，在黄铁矿氧化中，硫细菌起了重要作用(Биршгеер,1957)。

在元素硫的矿床中，受渗入的雨水影响，矿石被氧化，出现积极作用于围岩的硫酸。铁和铝具有很高的迁移能力，形成黄钾铁矾、明矾石、黄矾以及其他矿物。在许多含硫矿床表层带中形成矾石帽。

硫酸与石灰的相互作用导致石膏的形成。伊朗西南部以及其他地区大型石膏矿的发生可以用这一反应来解释（Татаринов,1963）。石灰岩本身或围岩中所含的黄铁矿是水中硫酸的来源。

深变质亚带中的硫酸过程存在于含氧的层间水层中。黑色和灰色黄铁矿化的砂岩和粉砂岩，与含氧的水作用时，被氧化了，颜色也变浅了。在黄铁矿结晶处形成棕色的氢氧化铁斑。此种氧化了的岩石，呈杂乱的浅绿-锈色。氧化作用也可能使粘质岩发生变化，由原来灰的"还原"色变为杂乱的浅绿-锈色。

当地质构造上升时，这一过程强烈地发展起来。此时，地下水的活动活跃起来，含氧的地表水渗入地壳的深处。

中新生代含黄铁矿岩石被层间水所氧化，由于阿尔卑斯上升的结果，在中亚西亚得到广泛的分布。这一过程在现代也有发展，通常可用以确定氧化岩和还原岩的界线（图 36）。

А. И. Ковальчук、Л. П. Соколова 等举出了硫酸氧化的很好的例子。根据他们的资料，在乌拉尔东坡含氧的层间水氧化了含黄铁矿和白铁矿的褐煤质粘土。结果，产生酸性硫酸盐水，以后此种水变成潜育水。

由于水中含氧比较少，层间的氧化作用比在风化壳中进行得慢。因此，这里的反应不是很酸的。所以形成的硫酸既

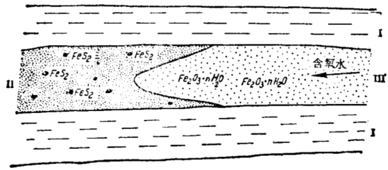


图 36 黄铁矿化的砂岩和粉砂岩的层间氧化

I——粘土；II——含黄铁矿的砂岩；III——氧化了的褐铁矿化砂岩

由于与岩石的阳离子交换，也由于与碳酸盐和有时存在于岩石中其他活性矿物相互作用而易于被中和。因此，硫酸过程的发育是很局部的，只发育在黄铁矿颗粒的周围。总的说来，中性氧化是含水层的特点。

石膏常是那时的后生矿物。石膏以薄层(1—2 厘米）覆盖在氧化带粉砂岩和粘土裂隙的表面。弗尔干溶蚀洼地以及中亚细亚其他地区的许多旧第三纪粘质岩石，克孜耳沙漠绿色土隆粘土可以作为这样的例子。

土壤中的硫酸过程比起对风化壳内及深变质亚带的研究要薄弱些。已经确定当黄铁矿氧化时，土壤呈红棕色，土壤的 pH 值也降低。发育在硫化物矿床地段的相应土壤，应进一步详细研究。硫酸盐土属于这一过程的表现，此种土壤中有 $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ 及其他三价铁硫酸盐的积聚。根据 Баас Бекинг 等人的报道，在澳大利亚类似的盐土为 pH 2，Eh 为 +860 毫伏。

黄铁矿的不完全氧化。我们已经指出，在强酸性环境下，铁(Fe^{2+})是稳定的。因此黄铁矿的氧化常常是不完全的，只有硫被氧化，而铁则不然。

不完全的氧化广泛分布于表生带中。在硫化物矿床的氧化带中，这种作用研究得最多。铁以 $FeSO_4$ 的形式迁移是这一氧化带的特点。

近年来获得了在其他环境中类似现象的资料。这里可列举我们对克孜耳沙漠下土隆灰色含黄铁矿粘土（此种粘土在降低地下水位后作为露天矿场开采过）的观察为例。粘土层的厚度约 10 米，当处于风成条件下时，变成有很多裂隙的粘土，沿裂隙发生褐铁矿化作用。有的地方，氢氧化铁的锈斑直径有几米。

此种表面斑状铁质化的机理，从有灰色核心的半氧化粘土各个碎片的断面上就可以弄清楚。在断面上可以清楚看到：在锈膜之下为 1 厘米厚的绿色条纹，再下为灰色半风化粘土。沿着小的裂隙，铁质化向粘土中的渗透比较深些，而且，在这些裂隙周围也发生绿色粘土的"舌状"体（图 37）。

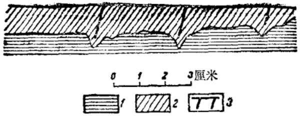


图 37 下土隆粘土不完全和完全的氧化
1——灰色粘土；2——绿色的不完全氧化的粘土；3——赭色铁胶膜

显然，在露天矿场开采时，灰色粘土开始变干和开裂。粘土中的毛管水从充满裂隙的气体中得到一定数量的氧。这就使黄铁矿氧化并形成 $FeSO_4$（粘土是非碳酸盐的，反应可能是酸性的）。处于水中的 Fe^{2+} 通过扩散途径可以达到碎块的表面，在表面通气的条件下产生了完全的氧化并形成褐铁矿的胶膜。因此，在有裂隙的岩石中，在它们氧化时，在岩隙中可能形成不完全氧化的含水环境和沿孔隙完全氧化的水气环

境。粘土裂隙面上斑状铁质化和锰质化的发生就是这样。

不同的地球化学环境，在很短的距离内互相更替；在一厘米的范围中就造成后生作用的微地带性：

完全氧化带（褐铁矿）⟶不完全氧化带（S^{6-}+Fe^{2+}）⟶含黄铁矿的不完全氧化灰色岩带（S^{2-},Fe^{2+}）。

而以几百米和几公里计的比较大规模的类似地带性，发生于灰色黄铁矿被含氧层间水氧化的情况下。开始，在接近于水渗滤的地方发生褐铁矿化带（完全的氧化），此带被不完全氧化带所代替，这一带首先又过渡至灰色的未经氧化的母岩。铀的成矿是与这一类型的带性有关。这一点，我们将在第十三章中谈及。

重金属的硫酸盐、碳酸盐、磷酸盐、铁帽、黄钾铁矾、明矾以及其他铁铝的基性硫酸盐，这些特有的矿物复合体是地质断面中硫酸迁移的标志特征。水呈强酸性反应（pH 4以下），当氯离子含量很低时，硫酸盐占优势，重金属（铜、锌，偶为铅）在水中含量较高亦可作为这种过程的特点。岩石的赭色锈斑表明了硫酸的迁移，但同样的锈斑也可表明有潜育作用。

酸性过程

这一过程是在酸性或弱酸水的影响下进行的。碳酸或腐殖质类型的有机酸决定了水的反应。水的 pH 变动于 4—6.5 之间。水中含有氧以及具有氧化性质。Eh 照例高于 +0.4 伏，有时超过 +0.7 伏。岩石的风化是酸性过程的重要结果。最特殊的变化是阳离子自岩石淋失，并被氢离子置换。首先淋失的是 Ca、Na，而后是 Mg、K 以及其他阳离子（酸性风化）。

同时发生矿物的水化作用。如果岩石含有二价铁以及其

他还原剂，则产生二价铁化合物的氧化，岩石呈红色或棕色。长石以及其他硅铝酸盐改造成为粘土矿物。粘化作用即是这一过程的典型结果。

根据所形成的粘土矿物组成可分为高岭土的、水化云母的以及其他的风化作用。当过程深入进行时可能发生二氧化硅的强度淋失，岩石则相对地富含铁、铝以及不太移动的稀有元素。高度分散的粘土矿物呈悬浮状态的移动和深绿玉髓的形成是其特点。

酸性过程见于潮湿温暖和炎热气候地区的各种土壤、风化壳、含水层中以及不含硫化物、钙、镁的碳酸盐、石膏、易溶盐的岩石中。湿润的气候条件保证了土壤和风化壳的强烈淋洗和活性化合物的淋失。另一方面，比较高的温度与高的湿度相配合，保证了植物的旺盛发育和富含 CO_2 水和有机酸的植物残体迅速分解。

在现代，酸性过程最明显的是，在潮湿热带风化壳中。热带林的残落物提供了大量的 CO_2 和胡敏酸。

大量的降雨（通常不下 2000—3000 毫米，有时到 10000 毫米）和很高的气温决定了岩石分解深达数十米，在某些情况下达数百米（易风化地段），因而形成了失掉大部分一价和两价盐基和大部分 SiO_2 的风化壳。其中铁铝的氢氧化物相对积聚起来。

炎热气候地区的酸性水矿化度很低，水的矿质残渣中二氧化硅经常是主要的。在这样的条件下，一价和二价阳离子、二氧化硅以及部分的钛和铝具有高度的移动性。标型元素为氢离子和二氧化硅。

二氧化硅以蛋白石和玉髓结核形式的积聚，不同形态的铁锰氢氧化物，在某些情况下还有铝的氢氧化物以及高岭土和多水高岭土组的次生粘土矿物都是特有的后生形成物。

在苏联，类似的形成物只见于巴图敏。在过去的地质时期，这类风化壳的发育非常广泛。这就是乌拉尔、哈萨克斯坦、中亚细亚、苏联欧洲部分以及其他地区的古风化壳。它形成于从前寒武纪到老第三纪和新第三纪的不同时期(Гинзбург, 1949)。

成矿作用是与热带气候条件下进行的酸性风化作用有关。

霞石类正长岩上的酸性风化壳上部是铁铝的水化物（残积的三水铝矿）。下部为多水高岭土、高岭土以及高岭化的正长岩（几内亚共和国和美国的阿肯色）。除了铝以外，在此类风化壳中可能有稀土元素积聚，有时它具有工业意义。在花岗岩风化时则形成高岭土。

特别重要的是超基性岩的变化过程，在此种岩石的残积层中，上层富含铁、铬，而下层富含镍。其结果形成铁矿以及具有很大实践意义的硅镍矿(库班湖附近的铁矿，新卡累当等处的镍矿)。南乌拉尔蛇纹岩古风化壳的镍矿即属于这一类型(Гинзбург, 1947)。

地质断面中古风化壳的存在允许我们判断过去地质时期的气候条件(热带潮湿气候)以及地形(相对平坦、构造稳定)和地下水组成(弱矿化的酸性和弱酸性水)。

在潮湿温带气候条件下，酸性迁移作用进行得比较弱，深度也比较浅。阳离子淋失很弱，岩石变化小，而水的矿化度较高，酸性较小（有时 pH 可能接近于 7)。与热带不同，这里风化产物呈棕色，因为在风化过程中形成了褐铁矿。例如，苏联中部冰积层的变化产物，乌拉尔与西伯利亚太加地区花岗岩残积层和其他喷出岩产物就是如此。

对于潮湿温带风化壳我们已确定了化学元素淋失强度的系列，资料载于表 26 中。由 95—98% SiO_2 组成的石英砂是

酸性风化壳中的特殊变种。

酸性迁移在温带、亚热带和热带灰化土、灰色和棕色森林土中分布甚广。酸性腐殖水自这些土壤中淋去一些移动性元素。在这一地区考虑到一些金属从表层淋洗的可能性应当进行土壤的岩石化学检验。在一系列情况下，为了找寻易移动金属(铜、锌等)矿床，应以从较深处（0.5—1 米）所采取的土样为根据。

酸性迁移是潮湿气候区某些大陆沉积物的特点，但是这些过程的研究还很差。已经进行研究的是分布较广的潜育过程(参阅下面)。

深变质作用亚带中，酸性过程发育不如土壤和风化壳中那么广泛和强烈。尽管如此，在含氧的地下水影响下，在所谓水分积极交换带中，这些过程可能发展到 100 米以下。岩石变化的总方向，与土壤和风化壳中一样，是阳离子淋失、水化、铁的氢氧化物的形成(褐铁矿化)。

地质断面中，酸性迁移的标志是保持着原始岩石结构的强烈风化层，该层呈红色、棕色或杂色，无碳酸盐；并含有氢氧化铁、粘土矿物、蛋白石、玉髓、次生石英、偶见氢氧化铝等后生矿物。

根据岩石的组成，可以划分为二种基本的酸性过程变种，在呈蓝色或绿色的而又富含两价铁、有机质或其他还原物质的岩石中，**酸性氧化过程**是重要的后生变化。此种酸性氧化过程伴随着酸性的风化和淋溶过程，在不含还原剂的岩石中只有单纯的酸性风化作用。

中性碳酸盐过程

这一过程是与含氧的，主要是重碳酸-钙水相联系。此种

水的特点是矿化度不太高，氧化环境也不太强。在这样的水中。除钙外，易移动的有锶、铀、锰、钠、硫（以 SO_4^{2-} 形式）。铝、铁、腐殖质移动性比较低。标型离子为钙、锰和重碳酸根离子(HCO_3^-)次之。

这一过程是温带干旱地区（森林草原和草原）的土壤、风化壳和大陆沉积物的特点。中性碳酸盐过程特别存在于哈萨克、中亚、外高加索、外贝加尔许多山区的黄土和风化壳上。

这种表生作用也见于石灰岩构成的潮湿地区的土壤、风化壳和含水层中；还见于由喷出岩组成、地形强烈切割、水分又交替活跃的荒漠中。

在气候干燥的地区，广泛分布着碳酸盐风化壳。此种风化壳是由喷出岩、变质岩以及多数沉积岩分解的结果所形成的。由于淋溶微弱，而在风化过程中所形成的钙在风化壳中积聚起来，从而决定了风化壳特殊的形态和地球化学的特点（色淡，水呈弱碱性反应以及风化壳钙质）。

很多黄土以及黄土状的母质乃是碳酸盐风化壳的典型例子。例如，在白俄罗斯上侏罗纪及以后的湖相沉积物上，形成了黄土风化壳，厚达 13 米。其中有的地方保存了沼铁矿结核和层状物以及软体动物的介壳。根据粘土矿物的组成，风化壳是水化云母-拜来石型的。"俄罗斯平原和东喀尔巴阡山前地带黄土和黄土母质的覆盖层属于典型的第四纪风化带，这一风化带形成于冰缘特殊的古气候条件下，即形成于干冷的气候条件下"(Сатоддров,1963)。

碳酸盐过程在可溶性岩石上可以导致喀斯特溶洞的形成。同时，不仅产生 $CaCO_3$ 的损失，而且使之在一定地段如地下水溢出的地方以及空洞和缝隙等处积聚起来。

根据 H. B. Родинов(1963)的研究，在苏联，喀斯特既见于北部地区（北提塔等），也见于最南的不同地质年代（从前寒

武纪到第四纪)岩石上。这些现象与气候、地质构造有密切关系。

喀斯特在气候潮湿温暖的地区发育得最强烈,而在极地、干草原和荒漠地区则发育得相当微弱。地质构造上升，使淋溶作用向深处渗透，形成几层楼式的喀斯特。沉陷使喀斯特作用停止。不同类型的大地构造中，喀斯特发育也不一样。如果在地台上侵蚀喀斯特是主要的话，那么在地槽区广泛发育的喀斯特是与断层和构造裂隙带有关。

方解石完全溶解和淋失的结果，在喀斯特地带和地表形成常为红色的粘质不溶性残渣。

在草原地区,重碳酸钙水的土内蒸发,导致在毛管边沿带形成石灰层。此类富含石灰的间层，对于中俄罗斯高地来说是一个特点。我们于奥勒尔市以南观察到这些层次，那里总厚度约3米的黑土和黄土状粘壤土层之下为后生富石灰层。此层可能与过去地下水的分布接近于地表有关系。这一过程同样发育于新第三纪中亚细亚的冲积平原上。也可能发育于更晚的更新统比较冷湿的气候条件下(与现代相比)(Перельман,1959)。类似的过程过去在墨西哥荒漠地区也有广泛的分布(Сидоренко,1958)。

类似形成物被命名为“石灰壳”、“纳里”(近东)、“卡里切”(美国)。在利比亚荒漠,A. B. Сидоренко观察到形成于风成砂土上的特殊风化壳。这里并不发生蒸发浓缩。石灰壳可能由于重碳酸盐水渗入和$CaCO_3$向深处淋洗而形成的(Сидоренко,1959)。

由于石灰岩隙中碳酸盐的发生作用结果，可能形成锶的结核($SrCO_3$)。碳酸盐结核、石灰脉与脉痕以及泥质方解石也是该过程后生形成作用的特点。

在黑土和栗钙土的上层，创造了促进碳酸钙溶解的有利

条件。因为那里土壤空气以及土壤溶液均含有 CO_2，这是植物残体氧化的产物。因此，$CaCO_3$ 很容易从草原土壤的表层以 $Ca(HCO_3)_2$ 的形式淋溶。

草原土壤的下层(0.5—1.0 米)，土壤空气和土壤溶液中的 CO_2 含量降低，因此，重碳酸钙转化为碳酸盐。这样，就形成了被钙胶结的草原土壤紧实的淀积层。

B. B. Добровольский(1957) 研究了中俄罗斯森林草原地带中黄土和黄土状粘壤土中的碳酸盐新生体。这些新生体有三种基本形式：(1)分散散布的碳酸盐；(2) 形成假菌丝的碳酸盐；(3) 结核。许多结核具有变质胶体结构，证明 $CaCO_3$ 以胶体形式沉淀的可能性。对碳酸盐新生体的光谱分析经常发现有锶、钡、铜、锰、锌和氯，间或有镓和镍。在这些金属元素中 Cu、Sr 和 Mn，可能与 $CaCO_3$ 一起移动和淀积。

碳酸盐后生作用在过去地质时期分布十分广泛。古喀斯特即属于这种作用的表现。此种喀斯特发育于苏联许多地区和不同年龄的沉积物上(Гвоздецкий,1954)。

喀斯特溶洞、石灰岩中的红色粘土以及碳酸钙以石灰结核、灰质凝灰岩和次生方解石脉形式的次生积累是碳酸盐后生作用在地质断面中的标志。胡敏态的有机质、铁、铝的强烈迁移是碳酸盐后生作用例外的标志。

成矿作用与碳酸过程有关。石灰岩与一些富磷的泥灰岩的变化是有趣的。地表水流经这些灰岩，强烈地溶解碳酸钙，而几乎没有影响磷酸钙。因此，在喀斯特溶洞中，与残余粘土一起，积聚着磷钙土。

因为重碳酸钙水有利于铀、钼与氟的移动。所以在这些元素矿床周围大量水分扩散晕的形成是与这一类型的后生作用相连系的。这一点对许多水热矿床和沉积矿床（其矿体处于石灰岩中）的水化学找矿创造了条件。这种矿床存在于石

灰岩中。

中性碳酸盐过程可以分为二个亚类：

1．还原性矿物的氧化是具有活跃还原剂岩石中的中性碳酸盐过程的特点。结果，除碳酸钙再分布与积聚以外还发生岩石的染色。

2．在氧化型的岩石中，中性碳酸盐过程主要导致 $CaCO_3$ 的再分布。

弱酸性碳酸盐过程是第二个亚类的变种。它发育在具有弱氧化环境的土壤和含水层中。此种环境的特点是：锰以 $Mn(HCO_3)_2$ 和其它 Mn^{2+} 化合物的形式还原和迁移。

结果土壤和岩石中出现氢氧化锰的黑色斑块。在这样情况下，地下水溢出处有钙华沉淀。其中混有大量锰的混合物并常带黑色[1]。例如，在托木斯克地区，重碳酸钙水溢出处形成的石灰质凝灰岩含有 1%的锰和锶、0.03%的钴、0.01%的锌、镍、铬、钡、钒、钛和痕跡的锡、铅、钼(Удодов 等，1962)。

А. Е. Бабинец(1961) 所描述的赫美耳尼克城的地下水，可能属于弱酸性的，因为，水中含锰达 3.5—14 毫克/升(该区的含量约为 0.5 毫克/升)。

这一过程中铁并不移动，岩石保持着红色或棕色。

氢氧化锰的胶膜常见于红色露头中，因此可以假定在红层形成时期弱酸性条件和锰的移动均有分布。А. В. Копелиович(1962) 曾描述德涅斯特乌施茨克系砂岩中的碳酸盐后生过程。后生方解石填充了砂岩的孔隙，并与石英、长石、黑云母和粘土矿物屑粒相混合。方解石中锰的含量提高（菱锰矿分子可达 18.5%）表明这是弱酸性条件。

后生方解石的来源，部分是沉积过程中积聚的碳酸盐，部

1) 类似的钙华含有极少量铁(含大量铁的情况是潜育的，见下面)。

分是重碳酸盐的地下水。显然，许多活跃元素在后生作用中从岩石中淋失了。

氯化物-硫酸盐过程

这一过程决定于水的矿化度，其矿化度从几克升至几百克升。其组成差异甚大；自含有少量氯的以硫酸盐为主的水至含有少量的硫酸盐的氯化物水。水呈中性反应，一般都含氧。在这种水中强烈移动的有氯、SO_4^{2-}形态的硫、钠、硼、锶，有的地方还有铀、铬和碘。铁、钼、铝、钛的迁移能力很低。

氯化物-硫酸盐的后生作用都发生于岩盐大片分布地区，并有有利的地形条件，其特点是水分交换活跃，没有缺氧的潴积水。这一过程分布于中亚细亚第三纪和侏罗纪含盐的沉积物上(弗尔干的埃克-乔普与埃克-贝尔山，塔吉克斯坦南部的霍札-木曼山与吉尔吉斯等地的含盐层)。

形成于含盐岩层中的地下水和地表水是含有数百克/升的盐水。因此，泉水的溢出处以及小溪中都见有盐的沉积物，河流流经盐谷，并有盐质的河岸。

盐分自岩石中淋失的结果，发育了盐质的喀斯特。不仅是水的冲洗活动，而且水的溶解活动到处可以看到。因此，其地形具有十分参差的外貌；形成很狭的山脊和山峰、盐刀、盐谷和漏斗等。位于南塔吉克斯坦的霍札-木曼山即有类似地形的特点，为苏联最高的盐山。该山的绝对高度达 1400 米，而相对高度为 900 米。它是由上侏罗纪石膏-盐层所组成。要指出的是：在荒漠中，喀斯特地形常见于含盐的粉砂岩上(图 38)。

因为过去地质时期含盐沉积物的特点是由岩盐以及石膏和硬石膏层成组合的。因此很明白，以后盐自岩石中淋失的

结果，在其中开始石膏的积聚。从而，许多盐矿中就形成石膏帽。在石膏帽中由于硬石膏的水化作用又产生一部分石膏。

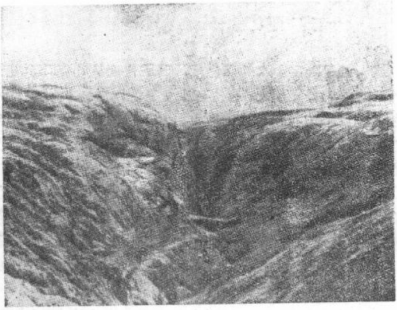


图 38 克孜耳沙漠新生代含盐粉砂岩上的喀斯特漏斗（Р.Шафеева 摄）

氯化物-硫酸盐后生作用也是现代草原和荒漠盐湖与盐土的特点。但对于草原与荒漠，更典型的是含盐硫化物后生过程的现象（参阅下面）。

草原和荒漠地区的地下水和地表水中进行着蒸发作用，在蒸发过程中，提高水的浓度并有规律地改变其组成。随着蒸发，自水中不断地沉淀出各种盐类，开始是最难溶解的，然后是愈来愈易溶解的盐类（图 39）。其结果逐渐成为氯化物-硫酸盐，然后为硫酸盐-氯化物水，其矿化度可能增长至200克/升。

从地下水中沉淀下来的盐类积聚于底土和土壤中，并形成一系列的盐分带：与潜水接近处沉淀 $CaCO_3$ 和石膏，临近

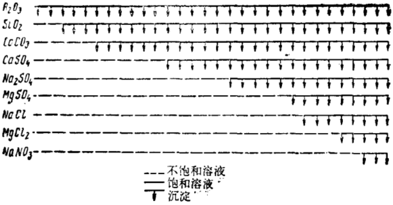


图 39 土壤-潜水蒸发迁移时盐自水中的
沉淀序列图式(B. A. Ковда,1946)

土壤表面沉淀易溶盐类。

蒸发富集不仅对于 Cl、S、Na、Mg 以及其它一些主要元素是一个特点，而且对于许多稀有元素，如 B、Sr、Se、U 等也如此。这些稀有元素积聚于盐土和盐湖中，有的地方形成独立的矿物。

过去地质时代盐分在沉积岩中的积聚对于底土、潜水与土壤中的盐分积聚有很大的影响。此种沉积岩与过去泻湖积盐有关。

盐分的不同溶解度决定了它们在潜水和土壤中分布的不均一性(图 40)。气候条件对土壤和潜水的盐渍过程有很大影响：气候愈冷，愈潮湿，则潜水的矿化度愈低，土壤盐渍化愈弱。

土壤盐渍地球化学在很多情况下是由地质条件所决定的。上述潜水的蒸发富集过程是冲积平原的一大特点。那里河水是潜水的补给来源(例如在卡拉库木许多地区、在阿穆河和泽拉夫等河三角洲的盐渍化)。

在河流流域以外(现代的和古代的)，沙漠中的盐渍化通

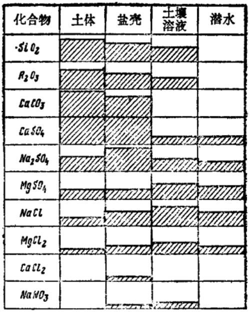


图 40 土壤-潜水上升蒸发时化合物的分异图式
(B. A. Ковда, 1946)

常与断层有关。深层的矿化水沿断层进入地表，并转变为潜水。许多大的荒漠盐土洼地从属于断层地带。很明显，这里的盐土显然区别于冲积平原的盐土。

最后，有些盐土在地球化学上是十分特殊的，它们的给源是富含稀有元素的矿质热水。

石膏、天青石、可溶盐均属于氯化物-硫酸盐过程的表征矿物。石膏自水中沉淀出来，胶结岩石或形成结核。有的地方土壤中含有石膏可能达到70%以上。可溶盐为钠和镁的氯化物和硫酸盐。石盐——$NaCl$，无水芒硝——Na_2SO_4，硫镁矾——$MgSO_4 \cdot H_2O$，钙芒硝——$Na_2Ca(SO_4)_2$，钾芒硝——$K_3Na(SO_4)_2$，钠镁矾——$Na_6Mg(SO_4)_4$，白钠镁矾——$Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$，无水钾镁矾——$K_2Mg_2(SO_4)_3$等其它矿物。

氯化物-硫酸盐过程有很多变种，其特点是有一定组合的盐分积聚。例如，硼酸盐矿的后生过程是很特殊的，那里形成下列矿物：单斜硼镁石——$Mg_2B_6O_{11}\cdot 13\,H_2O$，硼镁石——$MgHBO_3$，方硼石——$Mg_6(B_{14}O_{26})\cdot Cl_2$，钠硼解石——$NaCaB_5O_9\cdot 8\,H_2O$，变水方硼石——$MgCaB_6O_{11}\cdot 11\,H_2O$。在硼酸盐床上的石膏帽中常含有硼镁石。

智利沿海的盐漠（阿塔卡马、塔拉帕卡）中的氯化物-硫酸盐后生作用的现象是十分有趣的。那里发现有大量碘的积聚。该处有这样一些稀有的原生矿物。如：铬钾石——K_2CrO_4；碘铬钙石——$Ca_2(IO_3)_2(CrO_4)$；碘酸钙——$Ca(IO_3)$等。

B. H. Щербина (1952) 曾经研究了吉尔吉斯的钙芒硝风化壳。他确定了这些岩石在天山山间洼地的新第三纪陆相沉积物中分布很广。他假定，钙芒硝($Na_2SO_4\times CaSO_4$) 是从大陆封闭湖的硫酸钠溶液中直接沉淀下来的。钙芒硝只见于风化带以下的深处。风化壳中盐的矿化基本上是芒硝，有时其中含有钙芒硝的颗粒。此外，风化壳中含有很多石膏(石膏和芒硝的分子量之比等于1)。B. H. Щербина 认为：在钙芒硝石风化过程中，钙芒硝分解为石膏和芒硝。因此，这是后生地球化学作用的特殊亚类。它的特点是以 $Na_2SO_4\cdot 10\,H_2O$ 形式的硫酸盐为主。

发育于白云灰岩和含有石膏夹层（石膏-白云岩层）的白云岩上的脱白云作用是氯化物-硫酸盐后生作用的变种。流经这些岩石的硫酸钙水与白云岩相互作用如下式：

$$CaSO_4 + MgCO_3\cdot CaCO_3 = 2\,CaCO_3 + MgSO_4$$

结果，白云石破坏并形成次生的方解石，在水中出现硫酸镁。硫酸镁水移动的同时，使镁盐在洼地积聚，并形成镁质盐湖和盐土。

В. Б. Татарский (1953)等人研究了中亚细亚有脱白云石化作用的分布。这些现象也见于塔吉克和布哈拉-希维斯克盆地的老第三纪布哈拉建造的白云岩中。次生方解石是脱白云石化的特征。由于石膏淋失、白云石消失而发生的石灰岩洞穴，由于开始含于白云石中的黄铁矿氧化，而某些地段的石灰岩赭石化；洼地镁质盐湖和盐土的存在也是脱白英作用的特征。脱白英作用的现象表明气候条件干旱，因为在潮湿的气候条件下，碳酸钙强烈地溶解和淋失。

与含水层接触的含盐粘土的脱盐作用亦可作为氯化物-硫酸盐过程的例子。根据 В. А. Приклонский 和 Н. А. Окнина(1960)的意见，这一过程借扩散途径而实现。在上述作者所作试验条件下，在2—4个月内盐渍化的赫瓦伦粘土由于扩散淋溶的结果，几乎将全部氯化物和大量的石膏排除，氯化物-硫酸盐过程和碳酸盐过程一样包括二个亚类：1）具有活性还原剂的岩石中的氯化物-硫酸盐过程，说明岩石被高度矿化的水所氧化；2)氧化岩石中的氯化物-硫酸盐过程。

第二个亚类是一个弱酸性的变种，表明有锰的迁移和富集。在近代，这些过程分布于巴德贺兹(吐尔明尼亚)新第三纪沉积物上。在克孜耳札尔峡谷(耶尔-沃伊兰-杜兹盐湖东北部)，我们在高矿化水从第三纪红层中渗出的地方，见有黑色氢氧化锰沉积物。

氢氧化锰覆膜常见于西乌兹别克和土库曼的新第三纪红色古冲积物上。这说明在新第三纪河流泛滥和三角洲上广泛分布的是弱酸性环境，这一环境有利于锰的迁移，而不利于铁的迁移。

含在裂隙和孔洞中作为胶结剂的石膏和可溶盐的岩石是地质断面中氯化物-硫酸盐后生过程的特点。这些特点可以用来再现古地理条件。它们表明过去高度矿化水的存在，古

代的盐渍过程，在个别的情况下还表明干热的气候条件。

草原和荒漠地区地球化学找矿时应考虑到氯化物-硫酸盐后生作用的规律性。水中金属的蒸发富集现象可能造成假异常效应。

例如，铀在荒漠潜水中，甚至在矿床以外含有 $n\times10^{-5}$ 克/升，亦即背景值。与此同时，在高山和泰加背景值常为 $n\times10^{-7}$ 克/升或 $1-2\times10^{-6}$ 克/升铀。由此可知，统一的水化学找铀矿标准是不可能的。另外，铀在水中的含量为 $n\times10^{-5}$ 克/升可能表明矿床的存在(如在高山区)，也可表明没有矿床(荒漠地区)。

当水的浓度提高时，很多金属自溶液中析出。因此，在荒漠中这些金属的水晕是很少的。已查明，当铜在水中的含量超过 100 微克/升时(Бродский, 1957)，铜即自水中沉淀。因此，在荒漠地区用水化学法找铜矿是很困难的。

苏打过程

苏打水。地壳中强阳离子(钾、钠、钙、镁)量大大超过强阴离子(氯、硫、磷、钒)量。因此，在喷出岩风化过程中，大量的阳离子进入溶液。阴离子的不足是以水解离时发生的变化和氢氧根含量的增加以及相应的氢离子含量降低来补充。

因为，在天然水中几乎经常含有某些数量的 CO_2，所以使水具有重碳酸钠组成，呈碱性反应，即具有苏打水的性质。

长石风化的结果，形成重碳酸钠水，这是广泛分布的自然过程。这一过程不仅是喷出岩体水，特别是花岗岩的水所特有的，而且也是在复矿沙中的含水层所特有的。

B. B. Егоров(1961)注意了吸收性复合体使苏打自水中消失的作用。根据他的意见，苏打水在含交换性钙的粘土和

粘壤土沉积物中的移动应发生下列的反应：

$$粘土=Ca+Na_2CO_3 \longrightarrow 粘土=2Na+\underset{\downarrow}{CaCO_3}$$

因此，苏打中的钠被粘土所吸收，并成为交换性阳离子，而释放出的钙与 CO_3^{2-} 化合，形成不溶性的方解石沉淀。所以，在粗岩屑沉积物（砂或砂岩）中缺少胶体，苏打水将是稳定的；而在含有交换性钙的粘土或粘壤土中是不稳定的。

根据 B. B. Егоров 的观察，接近昆仑山的塔里木盆地南坡苏打盐渍化有广泛的发展，而北坡（天山）的特点是土壤中苏打很少分布。

根据 B. B. Егоров 的意见，这样的差异与地质和气候因素有关系。

昆仑山有特别干旱的气候，并有陡峭的岩石所构成。其特点主要是物理风化。因此，河流带入塔里木盆地的是十分粗的物质，胶体十分缺乏。这使河流冲积扇中难于进行交换反应，由于积聚于水中的苏打得以保存，从而在蒸发时使土壤盐渍化。

在天山山麓发育了常为石膏化的粘质沉积物。因此塔里木盆地北部边缘冲积扇的沉积物比较粘，含有石膏。这是不利于水中保存苏打和苏打盐渍化的。

由于交换反应，在土壤和沉积岩中可能出现苏打水。根据 K. K. Гедройц (1933)的意见，在吸收性复合体内含有交换性钠的土壤中，由于下列反应在土壤溶液中形成苏打（П-土壤）。

$$\frac{П=2\,Na}{固相}+\frac{Ca^{2+}+2\,HCO_3^-}{溶\quad液} \rightleftharpoons \frac{П=Ca^{2+}}{固相}+\frac{2\,Na^++2\,HCO_3^-}{溶\quad液}$$

$$\frac{П\text{-}Na}{固相}+\frac{H^++HCO_3^-}{溶\quad液} \rightleftharpoons \frac{П\text{-}H^+}{固相}+\frac{Na^++HCO_3^-}{溶\quad液}$$

由于这样的交换反应，苏打出现于楔入吸收性复合体中含有钠的岩石含水层中(吸收性复合体的海成类型)。

也可能按 Гильгард 反应形成苏打，即由于硫酸钠水与碳酸钙的相互作用。

$$Na_2SO_4 + CaCO_3 \rightleftharpoons Na_2CO_3 + CaSO_4$$

通常这一反应自左向右进行。对这一反应的进行所必需的是要有经常性的水流(例如，硫酸钠水通过石灰岩)。

碱性苏打水的形成作用也发生于火山地区，碱性的热液分布于火山中心的周围。这些水的 pH 很高，除苏打水外，还含有二氧化硅，有的地方还有稀有元素。这种水在干旱地区的盆地积聚，蒸发时形成了盐湖和盐土。著名的加利福尼亚荒漠的塞尔兹湖（盐土）就是这样的例子。该湖内含工业碱($Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$)、硼、锂、钨可供开采的储量。

苏打水广泛分布于表生带内，分布于景观中，也分布于深变质带内。在潮湿气候的条件下，水的矿化度很小，所以，有的地方水中有重碳酸钠，但苏打水(高 pH)的特点并不表现出来。

在荒漠气候情况下，那里有强烈的蒸发作用，苏打水不稳定。在蒸发过程中，随着矿化度的提高，这些水的性质发生变质作用；苏打水变为硫酸盐水，可逐渐地变为氯化物水。

相当于森林草原带、草原带北部和干旱的亚热带以及热带(稀树干草原)的干旱的(不是荒漠的)气候条件是形成与长期存在苏打地下水的最有利条件。

如上所述，在特殊的条件下，在荒漠中也可能有苏打水积聚。

重碳酸钠、碱性(苏打)水也是苏联许多自流井盆地的特点(如西西伯利亚、塔什干附近、高加索自流井盆地)。

苏打后成作用。苏打水决定十分特殊的后成变化，这些

变化也可以称之为苏打过程。

在碱性苏打水中，硅易被溶解与移动。在这种水中胡敏(胡敏酸钠形成胶体溶液)和铝(形成可溶性的铝酸钠)也易移动。在苏打介质中，钼也易于移动。

在中性和弱碱性介质中，形成难溶性化合物的大部分元素在苏打水中具有高的移动性，因为，在这种条件下产生可溶性的络合物。

B. B. Щербина(1956)强调指出元素以这种形态进行迁移的巨大意义。例如，铜在中性和弱碱性介质中以难溶的基性碳酸盐(孔雀石、蓝铜矿)形态沉淀，而在苏打介质中产生易溶性的络合物。这些络合物已由B. B. Щербина和Л. И. Игратов (1953)在试验中得到。根据上述作者的资料，磷酸铜——斜方假孔雀石矿物在苏打介质中也易溶解。

众所周知，六价的铀形成难溶性的碳酸盐——редзерфордит矿物。在苏打介质中产生易溶解的$[(UO_2)(CO_3)_3]^{4-}$类型的络合物(Щербина, 1957)。分析化学家十分清楚，在苏打介质中铀完全沉淀是不可能的。

银、钪、铍、锆、钇以及稀土钇组元素都可以形成类似于铀的络合物。例如，在可溶性络合阴离子$[ZrO(CO_3)_2]^{2-}$中含有锆(Дегенхардт, 1959)。

因此，苏打水可以从岩石中提取一系列的元素组，并在具有有利元素沉淀条件的地段再沉积下来。

可以指出苏打过程具有下列特征：

1. 二氧化硅强烈移动的痕迹多表现于岩体和树干的硅化方面。树干的硅化可能与木材分解所分离出来的大量CO_2有关。在腐烂的木材碎片周围局部地段上，水被CO_2所饱和，其pH值稍有降低(达7—6.5?)，结果可能使碳酸钙溶解，相反，溶于苏打水的二氧化硅，在酸性条件沉淀下来引起硅化。

另一方面，原生的石英颗粒以及碎屑状长石颗粒和其它硅酸盐也可能被溶蚀。

2．硅和铝的共同移动引起石棉、镁山软木、孔雀石类铝硅酸盐的形成。母质的次生钠长石化作用也与这一过程有关。

3．自强碱性溶液中沉淀下来的水镁石［$Mg(OH)_2$］形成。

4．常有硅质结核的硅化层中，在腐殖质次生积聚的地段，富集一系列在苏打介质中活动的化学元素（如钒、钼、稀土元素的钇组、银和铜等）。

岩石的石膏形成过程属于抑制苏打过程表现的因子。当母质中具有许多石膏时，在地下水中苏打的积累是不可能的，因为，众所周知，苏打与石膏按下式起作用：

$$Na_2CO_3 + CaSO_4 = CaCO_3 + Na_2SO_4$$

结果苏打水转换为硫酸钠水。但是，如果岩体和土壤中所含石膏量不大，则与石膏相互作用，消耗的只是一部分苏打，水的苏打性质依然保存，苏打过程仍将出现。在这种情况下石膏由于与苏打的作用而消失；在岩体中原石膏处形成方解石的假晶。因而，方解石的次生结晶具有石膏的结晶形式同样可以看作是苏打过程的标志。

当研究切片的透明度时很易发现苏打过程的大部分特征（石英的溶蚀，钠长石化，次生粘土矿物、石膏状的方解石假结晶，硅化等）。

Г. Бассет 记载了塔纳加伊克（1954）苏打水的现代形成过程和岩石的相应变化。在干燥的亚热带气候条件下（稀树干草原、稀树干草原森林）喷出岩的风化引起那里苏打水的形成和二氧化硅的强烈移动。因此，在塔纳加伊克的岩石表层被硅化。应该指出，从前这种硅化作用被解释为热液过程。就在那个地区广泛地分布着苏打湖，鲁多耳夫湖即为其中之一。

在下第四纪，苏打水可能广泛分布于西南非洲、卡拉哈里和纳米布现代半荒漠和荒漠中。该区的岩石表面硅化现象，早在二十世纪初已由Г. Бассет所确定。另一种岩石的硅化，例如一种含水的铝硅酸盐形成（被蛋白石所渲染的高岭化岩石）可能与苏打过程有关。含水硅铝酸盐广泛分布于乌克兰和哈萨克斯坦(Гинзбург和Рукавишникова, 1952；Чухров. 1955)。我们设想：开始在潮湿气候下形成高岭化风化壳，而后在干旱（亚热带或热带）的气候条件下，产生岩石的蛋白石化。

我们认为，一系列工业矿床矿体的形成与苏打后成作用有关，例如，哲兹卡兹甘、中央和北哈萨克斯坦、顿巴斯铜沙岩类型的沉积铜矿(Перельман, 1959；Перельман和Борисенко, 1962)。

Ю. К. Андреев和В. Н. Годовиков (1959) 所研究的哲兹卡兹甘盆地下二叠纪泥灰岩的纤铁蓝闪石成矿作用，它的发生大概和苏打深变质作用很有关系。这二位作者指出，这种形成层大概属于从前石膏化的浅海泻湖相沉积物。

泥灰岩中的纤铁蓝闪石（纤维结构的碱性闪石）常常处于从前以石膏分布的溶洞之中，有的地方沿石膏面的假晶体是碳酸钙和纤铁蓝闪石颗粒的团聚体，在淋溶带中还常遇到钠长石的新生体。

纤铁蓝闪石的成矿作用可以填充不大的矿脉和支脉或形成斑晶。因此，蛋白石化是这种矿脉的特点。作者确认，纤铁蓝闪石的形成因同生构造作用而发生。因此，纤铁蓝石的成矿作用在哲兹卡兹甘区具有一系列的苏打深变质作用的特征。

发生于二叠纪岩石沉积以后的构造运动可能使地下水的活动重新活跃起来。沿沙质含水层移动时地下水具有苏打的

组成。因此，这个时代的干燥的气候可能有利于苏打的形成。当苏打水在其运动过程中与石膏斑晶相遇时按上述的反应式起反应。同时，发生了沿石膏面的方解石假晶、水的pH降低、苏打水碱性减弱和硫酸盐增多。

碱度的减弱有利于二氧化硅和铝自水中沉淀和纤铁蓝闪石的合成。水是钠和镁的来源，包被的红色是三价铁。很可能这些现象发生于很深的地方，而且是与热液相联系。

第十一章 还原潜育系列的后生过程

潜育作用[1]是指没有硫化氢参与的并导致形成蓝色、绿色、浅蓝色和杂色(赭蓝色)的岩石、淤泥和土壤的还原过程。潜育作用大都同时发生强烈的铁的移动，但也有不发生这种移迁的情形，铁只是从一种形态 (Fe^{3+}) 转变为另一种形态 (Fe^{2+})。

潜育作用广泛发育于土壤、风化壳、冲积物和深变质亚带中。潜育作用取决于不含游离氧、能促进三价铁还原的水，这种水不含硫化氢或硫化氢含量很少，同时有嫌气细菌发育，在水中出现嫌气细菌活动的产物——碳酸气，有的地方还有甲烷和有机酸。

嫌气微生物在呼吸过程中，从无机化合物中夺取其所需的氧，同时，将这些化合物还原。铁、锰转化为二价的形态。因为这些元素的二价化合物易于溶解，所以如同钙和其他二价阳离子一样，他们具有比较高的活性。在酸介质条件下，同胡敏酸形成络合物态的铝移动则比较弱。而铁可以这种形态移动。氧化还原电位超过零，有时可达0.2—0.4伏(在酸性沼泽和土壤中)，但也有负值的。

在疏干的沼泽土上，潜育的痕迹是特别明显的。从深沟底下取出的沼泽化矿质土通常带蓝色，但只将它置于地表一段时间，让它变干，则立即开始氧化过程。无色的二价铁化合物转变成锈赭色铁的三价化合物。灰蓝色土呈杂乱的赭红色，

1）来自乌克兰民间术语“глей”，这指沼泽和河底的蓝色或淡绿色粘土。

在这个颜色中灰蓝色的斑点(没有铁的移动)与(二价铁已氧化形成氢氧化物的)赭色部分相交替。

潜育层中部分的二价铁同铝、二氧化硅化合物相互作用。结果,形成次生粘土矿物——铁铝硅酸盐,这种矿物呈绿色或浅蓝色。这些矿物在很多情况下就决定了裸露的潜育层的颜色,因为,处于粘土矿物晶格中的铁(Fe^{2+})并不发生氧化。

铁、锰的氢氧化物是上述过程的典型特征。这些氢氧化物或形成于潜育过程中氧化还原电位比较高的地方,或在氧化环境条件下形成于从前的潜育层进一步氧化的过程中。二价铁的磷酸盐——蓝铁矿($Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$),腐殖质和粘土矿物是非碳酸盐潜育作用所特有的。

胶体迁移,从而一系列元素被胶体吸附,其中包括这样一些金属,如铜、镍、钴、银等,也是这一后成过程所固有的。要特别指出的是锰的氢氧化物对金属的吸附作用。

潜育层通常缺乏铁、锰和磷,但是其中铁的含量有时也没有变化。

潜育水。我们建议把决定岩石和土壤潜育化的无氧的水称为潜育水。这种特殊类型的水,在水的地球化学分类中占有一定的地位(见结论部分)。

潜育水的特点是二价铁的含量很高,有的地方锰、甲烷、有机酸、磷、铜的含量也高。

泰加林带和热带沼泽的潜育水是很特殊的。其中 Fe^{2+} 的含量可能达到 10 毫克/升(例如西伯利亚西部低地的沼泽)。

很多自流水含二价铁的量也高,因而可将它列入潜育水类型。如在德涅伯自流井盆地,在波尔塔瓦地层的沙地中,地下水有的地方含铁达 28 毫克/升。西西伯利亚自流井盆地的潜育水也很特殊,那里铁的含量也常达 20—30 毫克/升,有的地方甚至为 100 毫克/升(Богомяков 和 Нуднер, 1963)。水

文地质地块中沿断层下渗的深层水，同样也属于潜育类型。

在喀尔巴阡白垩纪和下第三纪佛里石地区，分布有铁质重碳酸钙水，即典型的潜育水。在此种水中，F、Ba、Sr、Mn、胡敏物质含量提高，有很多 CO_2、还有甲烷和其他碳水化合物(К. П. Гаюн)。外贝加尔地方的达腊宋泉源的重碳酸碱土金属铁质水以及褶皱地区的许多其他地下水也属于潜育类型。

根据矿化的程度，潜育水可以划分为极淡水、淡水、半咸水、咸水。

无碳酸盐潜育作用。在冰沼土带、泰加林带北部以及多年冻层地区几乎到处都有分布。土壤和风化壳高含水量（潮湿的气候，低的蒸发量）导致植物残体分解的缓慢和不完全。

有机质被微生物氧化至碳酸气和水，并形成一系列胡敏类有机酸态的中间产物。因为含于水中的氧，一开始就消耗于有机物质的氧化，所以，此后，水中不含游离氧，而且全过程都在弱还原或强还原环境中进行。因此，土壤和风化壳呈蓝色，并明显地出现铁锰的移动。水通常为弱酸性或中性。无碳酸盐的潜育化也是比较南部直至混交林带的地区的特点。潜育作用见于该区沼泽中，也见于潮湿热带沼泽地区。

碳酸盐潜育作用。发育于含有碳酸钙或白云石的土壤和岩石中。水的反应是中性或弱碱性，偶见弱酸性。水中含有大量的 Ca^{2+} 和 HCO_3^-，钙的迁移很活跃。在这样的水中，$CaCO_3$ 发生淋失，并进行再分配。在碳酸盐潜育过程中铁的淋溶和积累强度比无碳酸盐潜育过程中的要低。锰的移动比较容易。在氧化电位较高地段，锰的化合物自溶液中沉淀下来。黑色的氢氧化锰是这一过程的显著特点。氢氧化锰形成胶膜和树枝状新生体。

碳酸盐潜育过程发育在碳酸盐岩石上形成的沼泽土和草甸土中。这些过程广泛分布于冰沼带、森林带和森林草原带

潮湿和温暖的气候条件下，在干草原和荒漠地带地区比较少见。

盐渍潜育过程见于盐渍的土壤和岩石上，**石膏潜育过程**见于含石膏的母质上，而**苏打潜育过程**决定于碱性苏打水。

潜育过程不仅与土壤水和潜水有关。正如我们的研究所表明的，这一类型的过程也可以在层间水的影响下进行。在红色岩系母质上，潜育过程表现得特别明显（Перельман, 1959；1961）。

红色岩系母质上的潜育过程。红岩系是组成不同的岩系：有砾岩、砂岩、粉砂岩和粘土。这些岩层在地质剖面中多次交替。其鲜红色是与铁氧化物胶膜有关。这些胶膜包被了砂粒、粉砂和粘粒。

在红岩系裸露的地方，在红的背景上，有的地方出现红-绿色斑块和灰绿色、淡灰色或白色的条带。这通常是砂岩、圆砾岩、砾岩，有时为石灰岩。这个条带厚度的变幅自几十厘米至几米。

根据我们的观察，红色和绿色的层次的交替是中亚细亚白垩纪、古第三纪和下石炭纪红岩系的特点，也是乌拉尔附近

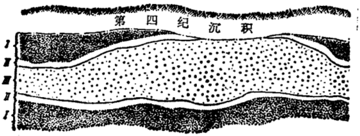


图 41 赛诺曼红层的后生剖面

I——紫红色粘土(不透水层)共生色；

II——绿色潜育化粘土(不透水层)后生色；

III——砂岩，含水层

和顿巴斯二叠纪下石炭纪红层、哈萨克斯坦石炭纪红层的特点，亦即这是地域性现象。

上面所指出的红色岩系岩体上绿色的、灰色的、白色的条带，我们解释为从前的含水层的痕跡。那里的水不含游离氧。自然，砂砾岩以及其他透水的岩体曾经是含水层，而粘土、粉砂岩是不透水层。显然，水中曾含有许多 CO_2， 并具有还原性质(对铁而言)。同时，砂、砾岩以及其他含水的岩体都经受过潜育过程；其中的铁还原为二价的，并以 $Fe(HCO_3)_2$ 的形式淋失。

结果，在这样的含水层中，铁的含量降低。从岩体的颗粒上将(铁膜)取下，岩体呈绿色或灰色(有时具有个别的赭色斑块)，这两种颜色在围岩的棕色、红色、蓝色的底色上可以明显地区别开来。有的地方可能有硅铝酸盐的合成过程。在这样情况下，铁的淋溶应该是不大的。

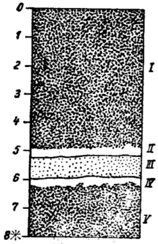


图 42 木良建造红层中的后生剖面
I——紫红色粘土；
II——潜育粘土；
III——带赭斑的蓝色粘土；
IV——潜育淤泥岩；
V——红棕色淤泥岩

与含水层相连接的不透水岩层，部分地被浸湿(由于毛管吸收)，其中发生潜育作用，铁被还原，在沙质的含水层中，通过扩散而移动，进而自含水层范围中淋失。

因此，粘土(或其他不透水层)在与含水岩层的交界处，同样经受潜育作用，呈蓝色、淡紫色或绿色。这些颜色呈舌状，穿过中间的杂色带过渡至稳定不变的红色粘土和粉砂岩。

正因为沉积岩中有这样斑状潜育带的存在，所以，可以看作是后生

过程的结果，这是与从前地下水的作用分不开的。与沙土层接界的灰蓝色潜育性粘土层的厚度通常为几十厘米，但有时可达一米以上。

这里让我们看一下深变质潜育过程的比较具体的形态。

我们举泽拉布莱克山塞诺曼红层剖面（乌兹别克共和国撒马尔汗带）的记载作为无碳酸盐潜育作用的例子。

剖面在干旱的峡谷陡坡上(自上而下)：

0—2.5 米　第四纪沉积物；古生代岩石的砾石，夹有棕色砂子、砂砾和粘壤土。其下进入塞诺什色层；

2.5—3.0 米　紫红色淤泥岩；

3.0—3.2 米　灰蓝-绿色淤泥岩（紫红色淤泥岩潜育作用的结果，逐渐向紫红色淤泥岩过渡），两者之间的界线是不平整的；

3.2—4.1 米　灰色，有的地方被漂白，有的地方为淡棕色的砂子，含有古生代岩石中的小砾石；

4.1—4.2 米　灰蓝-绿色淤泥岩(与 3.0—3.2 米类似，是紫红色淤泥岩潜育作用的结果，逐渐的向淤泥岩过渡；

4.2—5.2 米　紫红色淤泥岩。

我们对这个剖面的解释是这样的，夹于紫红色淤泥岩之间的沙岩是过去的含水层。在其中移动的水并不含氧，从而造成了沙岩和紫红色淤泥岩相接地段(10—20厘米)的部分物质潜育化(漂白部分)，铁从含水层这个地段内淋失。

碳酸盐潜育作用可作为南费尔干的下白垩纪木亚斯克系沉积物的特征。在古尔札斯克背斜褶皱层的南坡（伊斯法腊以北），木亚斯克系包括交互成层的粘土、淤泥岩、砂岩和砾岩。该系的总背景是红色，并具有个别的斑点和灰蓝-绿色间层。后成潜育作用主要是与砂和砾间层相关的。薄的间层（一米以下）之潜育作用是完全的，同时，厚层沙岩的潜育作

用，通常只见于与其下的淤泥岩和粘土相接的地方。在这种情况下，粘土(淤泥岩)与其相邻部分的潜育化也有几十厘米。潜育层在几米以下仍可见到。潜育层的总数在十层以上。现在我们举一个木亚斯克系中部的断面记载如下(图 42)。

0—5 米　红棕色，有的地方为紫红色粘土、有破碎为尖锐的碎块，从表面开始微有潜育化；

5—5.2 米　灰蓝-绿色粘土，是紫红色粘土潜育产物。构造相同，有红色的化石是其特点，总底色是斑斑点点的(灰蓝-绿色占优势)；

5.2—6.2 米　砂岩(潜育)，主要是灰蓝色，带红棕与赭锈色斑点；

6.2—7.0 米　红棕色淤泥岩，裂隙面有弱潜育化，全剖面有强石灰反应。

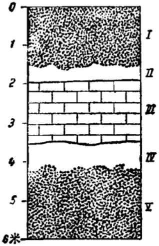


图 48　上白垩纪红层中的后生剖面(索赫河谷)
I——红色淤泥岩；
II——潜育淤泥岩；
III——石灰岩；
IV——潜育淤泥岩；
V——红色淤泥岩

因此，昔日封闭在木亚斯克系砂层和砾岩中的地下水是不含氧的(潜育)，矿化度很低(无石膏)，呈中性或弱碱性反应(介质为碳酸盐性)。

我们所观察的朔尔布拉克区中新统-渐新统红层上的潜育作用是很有趣的现象(埃里温东南十公里)，那里所见到砂岩和砾岩中的潜育作用(绿色层)，与之交互成层的红色土并无变化。粘土的接触处也未潜育化。粘土呈强石灰反应，而砂岩和砾岩无石灰反应，只有在与粘土相接触处的砂岩、砾岩中有很狭的一层(10—20厘米)常有石灰反应，有时，有轻度的铁质化(赭色斑

点)。

同样的现象也见于卡马河谷乌菲姆斯克红层中的断面中(茂密种植区)的砂岩,开始可能是弱碳酸盐或无碳酸盐的。因此,封闭于其中的重碳酸水的 pH 较低(6.0—6.5?)。

在接触部分,由于碳酸盐粘土的影响,水的 pH 值提高,$CaCO_3$ 由其中沉淀出来。在这种比较碱性的介质中,潜育化的条件是不好的,故粘土保持红色。很明显,在弱还原介质的条件下,即 Eh 值接近于(临界)值时,这样的对比关系是可能的。当 pH 值稍为降低时,引起潜育作用的发展(含水层),而 pH 值稍为增高时(接触部分),使岩石保持氧化态。在碳酸盐和非碳酸盐砂岩的接触处,可能有数量不多的 Fe^{2+} 沉淀(以菱铁矿形式),沉淀微红色是与此有关的。因此,当 Eh 值接近临界值时,由于水的 pH 值不同,可能发展还原状态(潜育),也可能是氧化状态。

不仅砂子和砾石,而且有裂隙的石灰岩也可以成为破坏潜育作用的含水层。如索赫河流域卡达奇村附近,我们曾记载过上白垩纪杂色岩系的红层露头。那里,潜育作用发育在红色淤泥岩与石灰岩接触的地方(图43)。在这种情况下石灰岩的接触层常是强铁质化的(褐铁矿化);从红层中溶提出来的铁在含水层中贮存起来了(可能最初是菱铁矿)。此种下白垩纪梁卡斯克石灰岩,我们曾经在索赫河右岸萨腊卡梅什村附近见到过,那里在石灰岩之下为潜育化的木亚斯克淤泥岩。

红岩系中有机质的含量是很低的,不足以氧化含水层岩体中的所有氧化铁。因此,在潜育过程中,通常只有一部分氧化铁被还原,岩体呈斑点状;含水层是由灰蓝色的潜育斑、红色的氢氧化铁(整片红色的残留)以及从地下水中沉淀下来的棕色氢氧化铁所共同组成的。除此之外还可见到含水层岩体

全部潜育的情况[1]。

这里必须指出，潜育作用在含水层中既可大面积的出现，含水层均呈蓝灰色；也可以小面积出现在相对不透水岩体的夹层中。例如，在棕色的砾岩、圆砾岩和砂岩中（具有氧化环境的过去的含水层），常见有薄层的（厚1—2厘米）具有蓝色或白色的淤泥和粘土的细小透镜体，在这样情况下，潜育作用是由于在细粒岩体中潴积水所形成的。

沿红色岩体流动的水，有的地方可能含氧，而不具还原性质。这样的含水层具有红色或棕色。但是在相邻的红色粘土和淤泥层中，水可能潴积，并且失去氧气，因此，在这些层次中，还原过程发展起来，铁转化为二价的形态，通过扩散向含水层方向迁移。当遇到含氧丰富的水流时，铁的化合物重新氧化，并从溶液中沉淀下来，与含水层的砂子相胶结。此时，粘土层应具有蓝色或绿色，而含水层的砂砾被铁的化合物所胶结。

红岩系岩体中所见的一些含铁砂层的发生可能就是这样

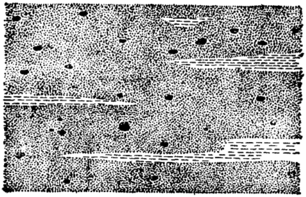


图 44　砾砂层中粘土与淤泥岩透镜体的潜育化

1) 不应当由此认为，红岩系上的灰色层，全部无例外的是由于后生还原作用所形成的。在红层上可以见到具有共生还原状况的灰色层。通常这是含有机残体的灰泥岩、淤泥岩和粘土的夹层。

的。研究证明，与这些砂层相毗邻的粘土层具有灰蓝色，而含铁量贫乏。

由于菱铁矿的形成，在还原环境条件下，有些地方可能发生砂子的铁质化。而后，菱铁矿氧化可导致氢氧化铁的出现。

在个别地段地下水的地球化学活动是如此强烈，含水层的数目是如此之多，以致红岩系岩体发生十分强烈的变化。几乎所有（膜状）铁都是经过再分配的。因此，在断面中出现了淤泥和粘土的漂白层和含 Fe_2O_3 百分之几十的酱红色砾石、圆砾岩和砂岩。只有在淤泥和粘土层的中部保持其原先残留的颜色，有的地方这种颜色呈斑点状。

在这种过程发展的地区的岩体，具有十分杂乱的颜色，由红、白、赭-锈组成的条带和斑点给人以乱七八糟的初步印象。只有仔细的研究才可以确定这些颜色分布的规律性，这些颜色是和断面中过去的含水层和不透水层的交替有联系的。这种岩体在地质文献中名为**杂色层**，由上所说，可以得结论：在一系列的情况下，杂色是从红色形成的，这是地下水对红层的作用所致。

红层中可见红色、黄色、棕色、赭色和其他颜色的氧化铁和氢氧化铁。红色是含水少的水化物和赤铁矿所固有的。它是没变化的岩体的特点，也就是说，这种颜色是同生的。红色的氧化物和氢氧化物是在高温和部分地方不太潮湿的条件下，在陆上风积物的风化过程中形成的。红土和红色风化壳的侵蚀，导致铁的氧化物在河谷或河流三角洲中再沉积。由此而形成的沉积物也具有红色。

但在深变质作用亚带中，红层常被地下水所改造，引起潜育过程和铁的再沉积。自地下水中沉淀下来的氢氧化铁含有很多水，显然，这种现象可用来解释为什么这种化合物呈赭-锈色。因此，氢氧化铁的不同颜色经常与不同的发生

有关——是同生的或是后生的。但这也并非必然的。众所周知，也有岩体的红色分明是后生的(例如断口地带的染红)。

其他岩系上也有潜育的特点，而且在大多数情况下潜育的出现是与过去的含水层一致的。在地质断面中，含水层的痕跡是不难确定的。

其他岩系岩体中的层状潜育化。深变质潜育作用广泛分布于其他沉积岩系中，虽然他们的外部表现不象在红岩系中那么明显。

无碳酸盐潜育作用在中亚细亚侏罗纪煤系中表现得十分强烈，其特点是铁质化和潜育化砂层和淤泥岩的互相交替。

后生无碳酸盐潜育作用，我们曾在莫斯科以北(德米特罗夫区)的下白垩纪砂层中，在伏尔加沿岸高地以及其他地方的砂层和蛋白石层中也见到过。所有研究的情况说明，潜育作用都是与古代的含水层分不开的。

碳酸盐的潜育作用同样发育在许多岩系上。在凯达克盐土南端附近的乌斯提尤尔特的西钦克陡坡，我们曾观察到碳酸盐潜育作用的有趣现象。从表层开始即为萨尔马特石灰岩，其中发现有红色粘土的夹层。在与石灰岩相邻的界面上，粘土被潜育化了（图45）。考虑到乌斯提尤尔特的古地理（例如，过去地下水接近地表）时，上述剖面是可以解释的。

被封闭在萨尔马特石灰岩裂隙中的地下水；渗入下垫的粘土，并使之潜育化。可能在含水层的上部，水分大量蒸发，水的矿化度提高，发生土壤盐渍化。换言之，无例外的，乌斯提尤尔特红色粘土的潜育化以及土壤的含石膏性是残余的、共生的、也是同时共生的。这证明，潜育层研究可能是使古地理再现的重要手段。

乌克兰黑海沿岸低地庞提石灰岩常常被鲜红色的所谓司

基福粘土所覆盖。在粘土和石灰岩接触处表现出明显的深变质潜育作用。

例如，在克里尼奇基村附近的露天采矿场（比萨拉比亚的海滨低地）底部为庞提石灰岩，沿着它的裂隙有锈色和黑色(Mn)斑点。其上部 3—4 米的一层为司基福粘土，下面(1.5 米）呈绿色，上面呈红棕色。从绿色向红色的过渡是逐渐的。粘土层的下部，显然由于庞提石灰岩含水层的缘故而潜育化，因此，红色土层并非“红壤”，也不是绿色粘土风化的产物。相反，这是在干旱气候条件下形成的红棕色司基福粘土(红色是同生的)，其下部经受了深变质过程的潜育作用。庞提石灰岩平面上的锈斑和黑斑可能是由于 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 在潜育作用中从司基福粘土中迁移出来，而后又经氧化而形成的。

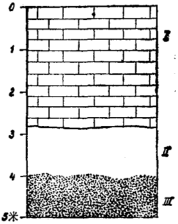


图 45 乌斯提尤尔特高原上的萨尔马特粘土的潜育化
Ⅰ——萨马尔特石灰岩；
Ⅱ——潜育粘土；
Ⅲ——红色粘土

黑色碳质页岩中的潜育作用。黑色碳质页岩广泛分布于苏联的许多地区。它们主要是下古生代的。阿赖、土尔克斯坦、泽拉夫善、努拉廷、天山等山脉的锡卢里碳质和硅质页岩和哈萨克斯坦的卡腊和乌卢陶等地的页岩就是这样。

从表面开始，有些地方的页岩已发生强烈的变化，具有杂色的外貌：漂白的(潜育的)地段和棕色(铁质化的)、黑色(没有改变的页岩)相互交错。在所有情况下，都可以见到我们所熟悉的在颜色分布上岩石的影响：页岩砂质夹层（透水的）已铁质化，粘质夹层已经漂白(潜育化)。有的地方，在两层过去

含水层之间仍保存着不变的不透水岩石——黑色页岩。页岩的这种变化不是现代的风化作用，因为风化作用的分布是由上而下呈大片状，而上述的变化是属于"线状"分布，因而，除漂白的岩体外，黑色页岩位近表面。此外，在具有这些现象的荒漠区，风化作用是按碳酸盐类型进行，同这种变化有明显的区别。

页岩中所见的强烈的漂白作用，可用含有丰富的有机质——微生物的食物来解释。

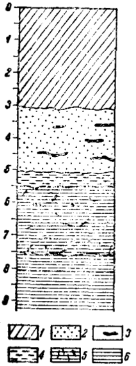


图 46 亚洛文村露天采矿场的剖面图式
1——黄土；
2——老第四纪砂层；
3——铁质化；
4——潜育化粘土；
5——赭绿色；
6——灰色萨马尔特粘土

有些地方，发生变化的页岩以宽带状伸展许多公里。例如，南费尔干志留纪苏格特岩系的杂色页岩带就是这样的。在沙希马尔丹和索赫河谷可以见到它的露头。

页岩的古深变质漂白化和铁质化的类似现象在克泽尔库木地方，例如在贝史布拉克井附近（塔姆得西北 45 公里）也可见到。

很有趣的是，在南费尔干，苏格特系的潜育页岩被下白垩纪潜育化的红层所重新覆盖。

我们认为，页岩与红层均属于统一的承压水系统。在这种情况下，可以确定页岩潜育的年龄——不在下白垩纪以前。

红层的潜育作用与灰色岩体的氧化。

灰色黄铁矿化粘土的氧化使岩体呈杂色。在绿色的背景上可以见

到锈色和棕色的褐铁矿。类似的氧化粘土在外表上象潜育化的红层。这种绿色的氧化粘土已经潜育化。

在基希涅夫以南10公里的亚洛文村石灰岩露天矿中，我们见到了图46所示描述的露头。在黄土之下埋藏的是具有倾斜层次和粒状夹层的古第四纪砂层。其下为中萨尔马特有锈斑的绿色粘土。再下也是粘土，但已是如同钢铁一样均一的灰色。在第四纪砂层中见有锈色夹层(铁质化) 和黑色 Mn 的氢氧化物，以上情况发生的可能顺序，我们描述如下：

1．灰色的萨尔马特粘土沉积于还原环境中；

2．这些粘土的上部是在古风化作用条件下氧化的，粘土呈杂乱的绿锈色，具有锰的氢氧化物的黑色胶膜；

3．粘土被第四纪砂层与后来的黄土再覆盖；

4．在砂层中形成带潜育水的含水层，水渗入下垫的氧化粘土，并把 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 部分地从其中淋溶出来，这些铁锰移动到砂层，使砂层铁质化与锰质化。

因此，锈绿色氧化粘土已部分地受到潜育作用。其上层是后生潜育的，中层是后生氧化的，而下层是同生还原的。同时，根据形态特征，中层也是象潜育的。

后生的菱铁矿形成作用。后生菱铁矿的形成可能与潜育作用有联系，碳酸盐的平衡破坏结果，菱铁矿从古含水层的潜育水中沉淀出来。

$$Fe(HCO_3)_2 \rightleftharpoons FeCO_3 + H_2O + CO_2$$

类似现象在克泽尔库木[1]的始新统砾岩上也有发展，这些砾岩中常有褐铁矿与菱铁矿残余物胶结。砾岩之下的始新统粘土与砾岩接触的地方，潜育化了，并呈绿色。可能铁在潜育过程中从粘土内分离出来，以菱铁矿的形式在砾岩中再则

1) 这种砾岩很好的露头分布在别史布拉克以北8公里的井中。

沉淀。当砾岩层依次抬升与受侵蚀出露后，菱铁矿氧化并形成棕色的菱铁矿。类似的现象也见于泽拉布拉克山和中亚细亚许多其他地区的谢诺曼砾岩之中。

潜育作用和菱铁矿形成作用是许多铝土矿矿床的特点。根据 E. H. Куземкина (1962)，在她所研究的土尔盖西北中生代铝土矿中明显地表现出后生的"漂白作用"，这是受地下水制约并和褐煤质粘土的影响分不开的。在此过程(潜育)中，铁部分被淋失，部分形成次生的菱铁矿，填充于管脉和孔洞中。

潜育和菱铁矿化过程可能参与摩尔达维亚庞提灰岩上某些"红壤"的形成，例如，在博耳格得城西北18公里的木萨得村附近。在萨尔格河峡谷右岸陡坡上，有庞提砂层和灰岩的裸露。其中厚约2米的一层石灰岩已经铁质化，并呈鲜红色。在此层中，有许多白色的石灰岩碎块。在碎块之间空隙为红色砂和红色粘土所填充，这些红色砂和粘土敷在石灰岩块上，并使全层带红色。但这并不是红壤，也不是石灰岩的古风化壳，因为石灰岩碎块未发生变化。在此层中保存了层理，而无垂直切割的痕跡，垂直切割是与风化作用所特有的渗透水的作用分不开的。与此层相接触的砂层呈红色，但从离石灰岩的底面0.5米深度开始，沙呈蓝色，亦即明显地潜育化了。

我们假定：潜育地下水曾被封闭于被埋藏以后(自流盆地？)的庞提岩中。在石灰岩层中水曾是有变动的。而 pH 比砂层中的高(砂层无石灰反应)。在砂层中潜育作用发展起来了，铁以扩散的方法进入石灰岩层，由于 pH 增高与 CO_2 的分压降低，菱铁矿在那里沉淀下来。而后，在构造上升时，菱铁矿层被氧化，从而形成"红壤"。

潜育高岭化。在无碳酸盐岩体上当强烈发生潜育时，有机质的氧化产生 CO_2，可能还有胡敏类的有机酸在水中大量

积聚，结果，水的 pH 降低，能形成高岭土的长石发生强烈的风化。这样可能发生强度高岭化的漂白岩体，此种岩体几乎全由高岭土或高岭土和石英所组成。此种潜育高岭化，在本质上不同于酸性风化壳条件下进行的过程，因为，高岭风化壳含有一定数量的氢氧化铁，并带有红色或杂色。

潜育高岭化是贫于碳酸盐和富于有机物质——沥清、腐殖质、泥炭、可燃气体和石油等风化壳地区的特点。在沥青积聚的地区，在被破坏了的石油和气体矿床，在煤层以及热带沼泽底层等地方，这些现象是常有的。

断口带潜育作用的痕迹。潜育作用是断口带的显著特点，深层水沿断口进行循环。在有机质贫乏的结晶岩和其他岩石发育地区，这些深层水通常含铁，富含 CO_2，这些都是潜育状况的证明。

在这种水的溢出处，铁的化合物自其中沉淀出来，这些化合物在泉源的周围形成锈色铁晕。

在高加索（巴克散河流域，格鲁吉亚军事公路克烈斯托瓦亚山口附近，亚美尼亚廸利然泉），许多冷矿泉水溢出地表的地方（纳尔扎诺夫等）铁质化带就是这样的。在这种水中，经常析出呈鲜红或锈色的钙华。但是，有的地方水呈弱酸性，水中并无方解石析出。

因此，这里我们碰上的不仅是碳酸盐的，也是无碳酸盐潜育作用的现象。

相似的过程可能在过去地质时期广泛分布过，因为潜育作用在断口带经常可以见到。例如，这种潜育作用在中亚细亚黑色的碳质-硅质页岩形成物上有所表现（寒武纪、奥陶纪、志留纪）。潜育作用发展是在过去的地质时期，因为现在这些层次分布于现代地下水位之上。

在硅质页岩的裂隙带（过去地下水强烈运动的层次），通

常被氢氧化铁染成红色和棕色，而与此相邻的粘质页岩被潜育化、漂白和高岭化(过去水分浸润和潴积地带)。因此，已经变化的页岩表面常呈杂色；其中红色条带与白色的条带相互交替(远望之页岩是杂色的)。

沿着裂隙的铁质化和锰质化。在所有的山区，沿着岩体的裂隙，微弱的铁质化和镁质化分布很广(锈色的、棕色的、赭色的、黑色斑点、被膜和胶膜)[1)]。同时，无裂隙的岩体仍保持灰红色。

上述的铁质化不是现代风化的结果。风化作用，特别是黄铁矿的氧化，既涉及粘土、页岩，也涉及砂岩。因为，海成粘性母质含有丰富的黄铁矿，所以其中的风化作用是显著的。因此，常常见到砂岩的黄化以及灰色的粘土。铁质胶膜好象叠置在新鲜岩石面上，不存在逐渐的过渡。

我们假定：在许多情况下，沿裂隙的铁质化与锰质化是潜育作用的跡象，当有裂隙的岩石处于侵蚀的基准面以下时，此种潜育作用就发展起来。

构造上升导致潜育水的氧化。可能还有不同的条件：只有铁沉淀(锰处于溶液中)；二个元素一起沉淀或只有锰沉淀(铁在更深的层次中沉淀)。因此，由于母岩组成和其他因素不同，可能见到纯锰的胶膜、铁锰混合和铁质的胶膜。在某些情况下，可能观察到他们在时间上和空间上的连续性：锰质水带向下可能被铁质潜育水所代替。

下面的观察使我们相信所作的假设是正确的。第四纪玄

---

1) 这种情况，例如，在大高加索南坡白垩质的沸里石路状开采时，可以观察到灰色粘质泥灰岩和黄棕色灰质砂岩。在新鲜的断口，这些砂岩也是灰色的。类似的“沿裂隙的膜状铁质化和锰质化”，我们曾见于苏联各地不同时期和岩性的岩石中(高加索水成的白垩纪和侏罗纪沉积物，中亚细亚古生代变质和沉积层，阿尔丹地质的侏罗纪沉积物等)。

武岩覆盖是亚美尼亚境内的特点。在玄武岩覆盖中并无潜育地下水形成的条件。在这些玄武岩露头的地方(例如,在巴扎尔茶依-高里斯公路上锡西安镇西北7公里的露天矿),可以看见在现在的不厚的碎屑状碳酸盐风化壳之下,下垫有裂隙的玄武岩,此种玄武岩沿裂隙面并无铁质化的特征。假如裂隙的铁质化是与氧化状态下岩体的风化有联系的话,那么很清楚,第四纪玄武岩的裂隙中应是铁质化的。应指出的是同一地区(例如柴肯德桥以上的阿尔帕河上游的峡谷)中,比较古老的玢岩和玄武岩的特点是沿裂隙的铁质化发育很广泛。

因此,沿裂隙的铁质化(和锰质化)证明岩石中有潜育水的古水化学带的存在。此种潜育水分布于上升山地构造的氧化水带之下。因此,古水化学带性可能因岩石中后生作用的变化而还原。

根据以上所述,并不意味着任何沿裂隙的铁质化是与潜育水的氧化有关。相反,可能还有这种现象的其他成因——黄铁矿氧化的结果。以后的研究应该确定划分这些相反过程的明显界线。

水热作用的潜育化。广泛分布于高山地区的热矿质泉水中,众所周知,有一些泉水含有大量 Fe^{2+}。在泉水溢出处,从热水中沉淀出铁的化合物,此种化合物把土壤的表面染成鲜明的黄色、橙黄和红棕色。如亚美尼亚的杰里姆科的一些温泉(54—64°)就是这样,自泉水中沉淀出红色与黄色的石灰华。这些现象使我们能够断定,存在着岩体的水热潜育作用和分布于表生潜育水(冷的)带之下的热潜育水带。很可能在断口处有无数漂白的痕跡。关于这些,我们已在前面讲过,这是与热潜育水[1](而不是表生水)的活动有关。现代的温泉水

---

1) 对这一问题比较详细的分析见"结论"一章。

既见于地槽区，也见于地台区域。高加索（杰里姆科等）的特点属第一种，西伯利亚低地属第二种，那里在1000—1500米深处，潜育水的温度达50—70°C以上(Зайцев, Толстихин, 1960年)。

碳酸盐和无碳酸盐潜育作用下的化学迁移。表29列举了紫红色和灰蓝色潜育粉砂岩的化学分析结果。正如我们看到的，在赛诺曼粉砂岩无碳酸盐潜育作用下产生铁、锰和磷的淋失。

比较岩石及其潜育作用产物的化学分析资料时，很难说哪些元素损失比较强烈，哪些比较弱。关于某种元素的淋溶和相对积聚的结论只可能是定性的。

为了评价哪些元素在潜育过程中淋失较快，那些较慢，某一元素的迁移能力比另一种元素高多少倍，可以用Меррил首创的元素淋溶数量鉴定法。让我们以赛诺曼粉砂岩的潜育作用为例来看一下这个方法。根据表 29 中所列举的分析资料，我们选定了所谓见证“氧化物”，亦即在潜育过程中完全没有淋溶的元素(或淋溶很小)。对于 №412(深红色粉砂岩)和 №411 (绿色潜育粉砂岩)标本，在通常情况下，Al_2O_3 就是这样的见证“氧化物”。

由此可见，从 100 克红色岩得到的潜育作用产物中，和在新鲜岩石中所含铝的含量是一样的，而其他氧化物则减少了。

100 克红色岩中含 12.01 克 Al_2O_3，铝在岩石中不移动的情况下，这 100 克物质经潜育作用后，同样应含 12.01 克 Al_2O_3。

从化学分析资料可以看出，由岩体潜育作用所重新形成的物质中含有 Al_2O_3 13.37 克。由此可以认为，100 克的潜育岩体不是从 100 克的红色岩中形成，而是从更多数量的红色岩形成，这个数量为 100 克的 1.113 倍，亦即，13.37÷12.01。

所以 100 克红岩经潜育作用后得到 100∶1.113＝89.84 克潜育岩体。

因此，潜育作用的结果，从 100 克红色岩形成 89.84 克潜育岩体。现在可以计算从 100 克红色母岩所形成的潜育作用产物中的氧化物数量。

为此，我们将潜育岩体中氧化物的含量乘系数 0.8984。结果，可以得到 89.84 克潜育岩体中氧化物的数量。如 SiO_2，其含量是 65.74 克（73.04×0.8984＝65.74）。我们把相应的数值以 b 表示，而红色岩中最初的氧化物含量以 a 表示（见表 29），由此可见，我们对 SiO_2 所作的计算表明：100 克红色岩潜育作用的结果留下 65.72 克 SiO_2 (b)，在 100 克红色岩中含有 73.67 克 SiO_2 (a)。由此，我们得到：在潜育过程中淋失 $a-b=73.67-65.74=7.93$ 克 SiO_2。

SiO_2 的相对损失，显然可以这样来计算：$\frac{b-a}{a}\times 100\%$（潜育过程中淋失的 SiO_2 量）。对于上述的例子的计算是：

表 29 泽拉布莱克山（乌兹别克斯坦）的阿耳勃-先诺马粉砂岩中的碳酸盐潜育化

剖面号	岩石与换算指标	含量 (%)					
		SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO
412	深红色粉砂岩 a	73.67	0.53	12.01	3.57	无	0.02
411	潜育绿色粉砂岩	73.04	0.80	13.37	1.72	无	痕迹
	b	65.74	0.72	12.01	1.54	—	—
	$b-a$	−7.93	+0.19	+0.00	−2.03	—	—
	淋洗的相对程度 ca$\frac{(b-a)}{a}\times 100\%$	−10.76	+3.58	+0.00	−56.86	—	—

剖面号	岩石与换算指标	含	量	(%)			
		MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	Cl
412	深红色粉砂岩 a	0.70	0.25	0.85	1.47	0.03	0.35
411	潜育绿色粉砂岩	0.86	0.01	0.78	1.40	0.02	0.25
	b	0.770	0.009	0.76	1.26	0.018	0.22
	$b-a$	+0.07	−0.241	−0.02	−0.21	0.012	0.13
	淋洗的相对程度 $ca\frac{(b-a)}{a}\times 100\%$	+10.0	−96.4	−2.56	−14.28	−40.0	−37.14

剖面号	岩石与换算指标	含	量	(%)			
		SO_3	H_2O^-	H_2O^+	CO_2	烧失量	总 计
412	深红色粉砂岩 a	0.19	1.07	4.39	0.48	0.30	99.81
411	潜育绿色粉砂岩	0.62	1.64	4.32	0.66	0.49	100.04
	b	0.56	—	—	—	—	—
	$b-a$	0.37	—	—	—	—	—
	淋洗的相对程度 $ca\frac{(b-a)}{a}\times 100\%$	+194.73	—	—	—	—	—

$$\frac{65.74-73.67}{73.67}\times 100=-10.76\%$$

类似的计算也可以用之于其他的氧化物。

如 $b-a$ 之差是负的，则潜育过程中，这种氧化物从岩体淋失一定的数量(对 SiO_2 而言为 10.76%)。

如果差数为正的，则在潜育过程中有一定数量的这种氧化物被带入岩体中。潜育过程中淋失（以占最初含量的百分

表 30 中亚细亚白垩纪红色岩石中的碳酸盐潜育化

岩石与换算指标	剖面号	含量(%) SiO_2	Fe_2O_3	FeO	以 Fe_2O_3 表示的 Fe_2O_3+FeO	TiO_2
库吉坦格山脉阿耳木腊勃层白云石质粉砂岩（瓦郎任-果帖里夫）						
红色粉砂岩 a	122	34.44	2.51	1.30	3.94	0.45
绿色粉砂岩	120	43.50	3.10	0.50	3.65	0.60
蓝色粉砂岩	121	44.26	3.39	0.35	3.78	0.60
b	—	33.93	—	—	2.85	0.46
$b-a$	—	−0.51	—	—	−1.09	+0.01
淋洗的相对程度 $\frac{(b-a)}{a}\times 100\%$	—	−1.16	—	—	27.6	+2.2
索赫河谷上白垩纪红色层（基什拉克-果兹纳乌）						
红色粉砂岩 a	402	49.75	4.76	无	4.76	0.56
绿色潜育粉砂岩	403	59.54	2.80	0.48	3.33	0.74
b	—	57.75	—	—	3.23	0.71
$b-a$	—	+8.00	—	—	−1.53	+0.15
淋洗的相对程度 $\frac{(b-a)}{a}\times 100\%$	—	+16.00	—	—	−32.1	+20.2
瓦赫什河谷白垩纪红色层（瓦赫什乌舍利）						
深红色粉砂岩 a	463	55.22	3.34	1.60	5.10	0.72
潜育粉砂岩	464	48.34	0.82	1.86	2.87	0.59
b	—	53.65	—	—	3.19	0.65
$b-a$	—	−1.57	—	—	−1.91	−0.07
淋洗的相对程度 $\frac{(b-a)}{a}\times 100\%$	—	−2.84	—	—	−37.44	−9.72

续表 30

岩石与换算指标	剖面号	MnO	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O
	含量（%）					
库吉坦格山脉阿耳木腊勃层白云石质粉砂岩（瓦郎任-果帖里夫）						
红色粉砂岩 a	122	0.11	9.44	12.90	12.85	2.22
绿色粉砂岩	120	0.08	12.07	8.14	9.95	2.65
蓝色粉砂岩	121	0.06	11.26	7.89	9.80	2.65
b	—	0.06	9.44	6.35	7.76	2.06
$b-a$	—	−0.05	0.000	−6.55	−5.09	−0.16
淋洗的相对程度 $\frac{(b-a)}{a}\times 100\%$	—	−45.4	±0.00	−50.7	−39.6	−7.20
索赫河谷上白垩纪红色层（基什拉克-果兹纳乌）						
红色粉砂岩 a	402	0.14	11.35	—	5.70	3.89
绿色潜育粉砂岩	403	0.06	11.72	—	2.96	4.45
b	—	0.058	11.72	—	2.87	4.32
$b-a$	—	−0.032	0.00	—	−2.83	+0.42
淋洗的相对程度 $\frac{(b-a)}{a}\times 100\%$	—	−58.5	±0.00	—	−49.6	+9.43
瓦赫什河谷白垩纪红色层（瓦赫什乌舍利）						
深红色粉砂岩 a	463	0.12	13.15	4.99	4.88	3.24
潜育粉砂岩	464	0.16	11.82	8.79	8.70	2.51
b	—	0.18	13.15	9.76	9.66	2.79
$b-a$	—	+0.06	0.00	+4.77	+4.78	−0.45
淋洗的相对程度 $\frac{(b-a)}{a}\times 100\%$	—	+50	0.00	+95.7	+98.9	−1.38

岩石与换算指标	剖面号	含量 (%) Na_2O	P_2O_5	SO_3	Cl
库吉坦格山脉阿耳木腊勃层白云石质粉砂岩（瓦郎任-果帖里夫）					
红色粉砂岩 *a*	122	0.57	0.11	0.20	0.02
绿色粉砂岩	120	1.35	0.14	0.85	0.47
蓝色粉砂岩	121	1.41	0.14	0.59	0.75
b	—	1.05	0.10	0.66	0.36
b−*a*	—	+0.48	−0.01	20.46	+0.34
淋洗的相对程度 $\frac{(b-a)}{a}\times 100\%$	—	+84.1	−9.9	+230	+1700
索赫河谷上白垩纪红色层（基什拉克-果兹纳乌）					
红色粉砂岩 *a*	402		0.15	0.09	0.53
绿色潜育粉砂岩	403		—	0.24	0.33
b	—		0.00	0.23	0.32
b−*a*	—		−0.15	+0.14	−0.21
淋洗的相对程度 $\frac{(b-a)}{a}\times 100\%$	—	—	−100	+155.5	−39.6
瓦赫什河谷白垩纪红色层（瓦赫什乌舍利）					
深红色粉砂岩 *a*	463	1.83	0.17	无	0.01
潜育粉砂岩	464	1.35	0.12	0.13	0.04
b	—	1.49	0.13	—	0.04
b−*a*	—	−0.34	−0.04	—	+0.03
淋洗的相对程度 $\frac{(b-a)}{a}\times 100\%$	—	−13.1	−23.5	—	+300

岩石与换算指标	剖面号	含量（%） CO_2	灼烧量	总量	溶解于2% HCl中的量 CaO	MgO
库吉坦格山脉阿耳木腊勃层白云石质粉砂岩（瓦郎任-果帖里夫）						
红色粉砂岩 *a*	122	19.08	22.88	99.80	12.90	11.24
绿色粉砂岩	120	12.16	16.92	98.47	8.14	17.80
蓝色粉砂岩	121	12.20	17.06	99.62	7.39	8.70
b	—	—	—	—	—	—
b-*a*	—	—	—	—	—	—
淋洗的相对程度 $\frac{(b-a)}{a}\times 100\%$	—	淋洗强度序列：Ca>Mn>Mg>Fe>P>K>SiO_2				
索赫河谷上白垩纪红色层（基什拉克-果兹纳乌）						
红色粉砂岩 *a*	402	9.38	0.12	100.38	—	—
绿色潜育粉砂岩	403	5.40	0.17	100.43	—	—
b	—	—	—	—	—	—
b-*a*	—	—	—	—	—	—
淋洗的相对程度 $\frac{(b-a)}{a}\times 100\%$	—	淋洗强度序列：P>Mn>Cl>Ca>Fe				
瓦赫什河谷白垩纪红色层（瓦赫什乌舍利）						
深红色粉砂岩 *a*	463	6.85	无	99.49	—	—
潜育粉砂岩	464	11.72	—	102.22	—	—
b	—	—	—	—	—	—
b-*a*	—	—	—	—	—	—
淋洗的相对程度 $\frac{(b-a)}{a}\times 100\%$	—	淋洗强度序列：Fe>Na>Ti>Si>P>K				

岩石与换算指标	剖面号	含量 (%) CaCO₃	MgCO₃	H₂O⁻	H₂O⁺
库吉坦格山脉阿耳木腊勃层白云石质粉砂岩（瓦郎任-果帖里夫）					
红色粉砂岩 a	122	23.09	16.98	—	—
绿色粉砂岩	120	14.57	10.94	—	—
蓝色粉砂岩	121	14.12	11.40	—	—
b	—	—	—	—	—
$b-a$	—	—	—	—	—
淋洗的相对程度 $\frac{(b-a)}{a}\times 100\%$	—	淋洗强度序列：Ca>Mn>Mg>Fe>P>K>SiO_2			
索赫河谷上白垩纪红色层（基什拉克-果兹纳乌）					
红色粉砂岩 a	402	—	—	3.15	3.12
绿色潜育粉砂岩	403	—	—	3.17	2.17
b	—	—	—	—	—
$b-a$	—	—	—	—	—
淋洗的相对程度 $\frac{(b-a)}{a}\times 100\%$	—	淋洗强度序列：P>Mn>Cl>Ca>Fe			
瓦赫什河谷白垩纪红色层（瓦赫什乌舍利）					
深红色粉砂岩 a	463	—	—	0.09	3.27
潜育粉砂岩	464	—	—	0.65	2.58
b	—	—	—	—	—
$b-a$	—	—	—	—	—
淋洗的相对程度 $\frac{(b-a)}{a}\times 100\%$	—	淋洗强度序列：Fe>Na>Ti>Si>P>K			

数表示)的氧化物的含量，我们称之为潜育过程中氧化物的淋失度。

表29列举了所有氧化物的淋失度。在非碳酸盐（酸性的）潜育作用中发生钙、铁、磷的强烈淋失，二氧化硅、钾和钠的淋失较弱。可能，进一步发生硫的带入（增加）。这种情况下的迁移序列如下式：

$$Ca > Fe > P > Cl > K > Si > Na$$

在碳酸盐潜育的情况下，同样发生铁的淋失。与铁一起淋失的有Ca、Mn、Mg、P以及其他元素。但它们的淋失比在非碳酸盐潜育下要弱(表30)。

由于氧化还原电位的不同，在潜育过程中各种的元素总是有活动的，也有沉淀的。在比较高的Eh（而且水中也含有一定量的氧)的情况下，Mn^{4+}开始还原(Fe可能处于Fe^{3+}形态)，Eh的降低导致铁的还原。同时，铁一部分可能移动，一部分以绿色的含铁绿泥石(鳞绿泥石)或菱铁矿形式沉淀（菱铁矿比起鳞绿泥石来，形成于较强的还原环境下)。铜、铀仍处于氧化状态(Cu^{2+}、U^{6+})。

当Eh进一步降低，可能为铀和钒的还原创造条件，它们形成难溶性的U^{4+}和V^{3+}的化合物。最后，当Eh很低时，Cu^{2+}开始还原，形成不溶性的Cu^{+}化合物或甚至天然的铜。

这样一来，由于Eh值的不同，至少可能拟定下列三种非碳酸盐的潜育状况：

1．弱还原($Mn^{4+} \longrightarrow Mn^{2+}$, $Fe^{3+} \longrightarrow Fe^{2+}$)。这些元素的迁移，部分地形成铁质绿泥石和菱铁矿。

2．中度还原($U^{6+} \longrightarrow U^{4+}$, $V^{5+} \longrightarrow V^{3+}$)。铁、锰迁移。铁可能形成次生矿物。铀和钒形成不溶性的化合物。

3．强度还原($Cu^{2+} \longrightarrow Cu^{+} \longrightarrow Cu^{0}$)。铁锰迁移，铁部分地形成次生矿化。铀、钒和铜形成不溶性的化合物。

红岩系岩石潜育化所必需的还原环境来源问题有很大的科学和实践意义。在许多情况下，有机物质可能作为其来源。一部分有机物质以植物碎屑、树干和其他有机残体形式埋藏于红层之中。但是潜育作用也见于无有机质明显特征的红层中。我们认为，在这种情况下，有机化合物的来源可能是从埋藏于深层石油的或气层而来的碳氢气体。有红层发育的这些地区，如沿乌拉尔地区、中亚细亚，均有石油气体，是众所周知的。也已证明，在地槽区域有从几百米以下垂直上升的、来自石油层或气层的碳氢气流。最后，溶于地下水中的碳氢气作为微生物营养的来源也是众所熟知的。

我们要指出，即使在现代，红岩系的砂层中还有天然气的巨大贮量。例如，含有气层的顿巴斯二叠纪红层舍别林卡、切尔沃诺顿茨和斯帕瓦考夫结构区的气层就是这样（Козлов和Гладышев，1960）。从以上所述可以假定，在红岩系岩石中，潜育层的广泛发展是现代的或过去储存石油气的标志（深处有石油或气层埋藏）。

含盐的和石膏的潜育作用。在含有丰富的硫酸盐（如石膏）的岩体中，当有矿化度很高的氯化物-硫酸盐水存在时，即有脱硫过程发展。水中出现限制铁、铜和其他金属迁移的硫化氢（形成不溶性的硫化物）。在这样情况下，潜育作用发展不起来。

但是，有的地方即使在岩体中有硫酸盐存在，潜育作用也有发展。如在赫史卡特村附近泽拉夫善河流域的上白垩纪红层中，我们见到了内有石膏层的红色粉砂岩的潜育作用（图47）。我们假定，地下水含有硫酸盐（石膏溶解度为2克/升），其介质曾是弱还原性的——对于还原 Fe^{3+} 来说Eh是够低的了，但对于还原性 SO_4^{2-} 来说是过高了（石膏潜育）。

当有机物含量不足或当存在限制脱硫作用的其他条件

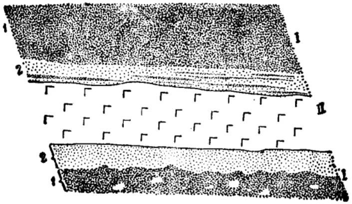


图 47 含石膏夹层红层中的潜育化
Ⅰ——粉沙岩：1——共生色(深红)；2——潜育化(绿色)；
Ⅱ——石膏

时，含盐的潜育作用发生于氯化物-硫酸盐盐土之中。

潜育作用在成矿中可能发生的作用。在无碳酸盐潜育作用下，铁和锰的大量淋失创造了这些元素在地下水尖灭处和还原状况被氧化状况代替的地方积聚的先决条件。因此，应该把土壤和风化壳中无碳酸盐潜育作用广泛分布的地带看作是为形成铁、锰沉积矿床提供给源的地区。

蓝铁矿——有地区意义的磷肥形成也与这一过程有联系。例如，此种磷肥可见于白俄罗斯沼泽。无碳酸盐潜育作用在形成不同的外生矿床的工业矿体中，可能是有作用的。但这些过程还是完全没有进行研究。这是进一步研究的任务之一。

碳酸盐潜育化在成矿中的作用尚未确定，虽然这些过程很可作为铜砂类型矿床的特点。我们所进行的研究表明，乌拉尔一带，顿巴斯、中亚细亚和抬兹卡兹甘等地的铜矿砂矿床的矿体是与红色岩石中潜育作用相吻合的。潜育化在这些矿床中对铜的迁移和富集的作用至今尚不清楚。

岩体中的潜育层有的地方就是埋藏的扩散晕，此种扩散晕的一些成矿元素中铁锰以氢氧化物形式浓集起来。因此，

化验成矿元素中的氢氧化锰，可能用以发现它的埋藏晕，据此可发现它的矿床。

在地质断面中，潜育特征的存在可以用来判断古水文地质结构。这些特征说明，过去地质时期的水曾经是缺氧的、弱矿化的，并含有铁和锰。

地质断面中的潜育特征。我们要指出，地质断面中下列后生潜育的特征：

1．蓝灰色、灰色或杂色岩体的线状扩散层，其中有蓝色地段与赭色地段互相交替；

2．氢氧化铁锰以胶膜、树枝状、蚕豆状和结核形式在后生作用下分离出来。有的地方还有植物碎屑和腐殖质。

岩石露头的铁质化不仅取决于古潜育和氧化过程，也取决于含 Fe^{2+}地下水的现代的沉淀。第一种情况下，铁质化的砂岩和砾岩是与潜育化的粘土和粉砂岩相接触的。在第二种情况下，含水层和不透水岩石接触处未见有潜育作用(图48)。

上述这些特征使我们能够正确地鉴别所述的过程。同样明白的是，第一种过程既可作为岩石裸露，也可以作为钻孔岩心的特点，而第二类只有在露头的地方可以见到。

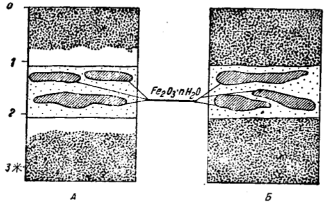


图 48　古潜育化——氧化(A)和铁质化(Б)
(决定于地下水现代减压)

成岩作用潜育化。除了后生潜育化外，还有成岩作用潜育化。其特点是潜育斑沿所有的岩层平均分布，此种岩石大多具有不良的透水性。与过去的含水层有何联系，在这种情况下看不出来(图 49)。成岩作用潜育化是淡水盆地的特点，既包括硬水(碳酸盐潜育化)，也包括软水(无碳酸盐潜育化)。含煤岩系中，菱铁矿的形成与此过程有联系。在苏联欧洲部分泰加带的湖(无碳酸盐)中以及森林草原和黑土草原带的淡水湖(碳酸盐的)淤泥中，可以见到现代的成岩潜育化。潜育作用也在海成淤泥中发展。但是，那里潜育作用很快就被脱硫作用所代替，脱硫作用导致黄铁矿的形成。

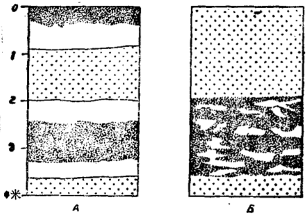


图 49　深变质线状(А)与沉积变质斑状(Б)潜育化

Н. М. Страхов 指出，海相沉积成岩作用的第一阶段形成海绿石。次之，在弱潜育的条件下，开始发生鳞绿泥石，随着 Eh 的降低形成菱铁矿，最后形成黄铁矿(含盐硫化物过程)。黄铁矿可能代替所有其余铁质矿物。

成岩潜育化的结果，砂层常常几乎完全失去活性铁，并具雪白的颜色。砂的类似漂白作用可能与后生潜育作用有关。我们假定，白色是几乎失去所有铁的砂(玻璃砂)，在大多数情况下，不是特殊的相，而是后生或成岩潜育化的产物。

第十二章　还原性硫化物系列的后生过程

硫酸的硫化物过程

这个过程研究得较好。它见于硫化物矿床胶结带中(Сауков, 1951; Татаринов, 1963)。从上面氧化带进入的硫酸和重金属硫酸盐在此与原生的硫化物矿床相互作用。结果形成重金属硫化物，主要是铜、锶，有的地方产生硫化氢，这些水已不含氧，因为氧已完全被上层中硫化物的氧化消耗殆尽。下列方程式提供关于硫酸的硫化物过程的概念。

$$2\,H_2SO_4 + CuFeS_2 \longrightarrow CuSO_4 + FeSO_4 + H_2S$$

$$7\,CuSO_4 + 4\,H_2O + 4\,FeS_2 \longrightarrow 4\,H_2SO_4 + 4\,FeSO_4 + 7\,CuS$$

$$Ag_2SO_4 + Cu_2S \longrightarrow Cu_2SO_4 + Ag_2S$$

$$FeS_2 + ZnSO_4 \longrightarrow FeSO_4 + S + ZnS$$

胶结带中次生硫化物形成的连续性是由硫化物的溶度积和电化学特性所决定的。这些过程具有重大的实际意义，因为许多次生的富含硫化物矿床的形成与此有关。

在硫化物矿变化时，发生一定的后生带，硫酸过程(硫化物矿床的氧化带)向下被硫酸的硫化物过程(胶结带)所代替。

硫酸-硫化物过程

这一过程的发展，主要是在矿化水运动缓慢或停滞的地段。如果当时岩石或土壤中只含有少量的有机物质(腐殖质、

沥青、石油等)，那么，在水中的微生物就开始用无机化合物(主要是硫酸盐)中的氧氧化这些物质。

结果，由于有机化合物的氧化，CO_2 进入水中，同时，由于硫的还原，硫化氢也进入水中。介质变成明显的还原性，Eh 降低达−0.25伏，有时达−0.5伏。

众所周知，一些微生物的种能还原硫酸盐，它是属于硫酸盐还原细菌，它们分布于硫酸盐存在的情况下有机物质分解的所有地方。下列反应可以作为脱硫作用的例子：

$$C_6H_{12}O_6 + 3\,CaSO_4 = 3\,CaCO_3 + 3\,H_2O + 3\,CO_2 + 3\,H_2S$$

脱硫作用广泛分布于海洋底下的淤泥、现代盐土中、盐湖和溺谷底部、黑海的深处、流经沥青岩的层间水中以及石油矿床地段。石油气层水中硫的含量可达1000—2000毫克/升(Щербаков, 1956)。

形成难溶性硫化物的金属在硫化物过程的条件下具有低的迁移特性。过去在岩石中的三价铁氢氧化物和其他化合物被还原时，铁转化为硫化物形态，形成黑色的胶体状硫化物——水陨硫铁、胶黄铁矿。这些矿物使岩石呈黑色。应该特别指出：岩石的黑色与有机物质无关，而是与硫化铁有关。铁的绝对含量可能不高，因为胶黄铁矿，如所有其他胶体矿物一样，具有很强的染色性能。

脱硫作用很可以作为水-石油接触的特征，因而，这里发展起后生黄铁矿化作用。因此，含有黄铁矿和沥青的黑色砂岩可以作为过去有过石油或气矿的特征。在黄铁矿化作用带的外围，常见有潜育作用。这表明一定后生作用的带性，这种带性可以作为破坏了的石油和气矿的特征，对此将在下面详加研究。

在这一过程中，实际上不活动的是铅、锌、铜以及其他亲铜元素。结果，与含盐的硫化物过程相联系的地下水，其特点

是铜、锌、铁和其他很多金属含量很低。矿体周围的水扩散晕，在一系列情况下没有形成，水化学找矿的应用可能是无效的。

因此，含盐硫化物过程中元素水迁移的强度与风化壳中迁移的强度有明显的不同。其迁移系列完全是另一回事（见表 26）。

在脱硫作用下，有机物质强烈的生物化学氧化产生大量的 CO_2，又如 A. K. Лисицын 的研究所指出的，还导致某些水的酸化（pH 约 6.5）。假如含水层封闭在沥青石灰岩中，则石灰岩中喀斯特过程发展起来，方解石再沉积，并发生柱形体、洞穴，还形成后生方解石（Холодов 等，1961）。

盐渍-硫化物过程既可作为表生作用的特点，也可作为后生作用的特点。**盐渍-硫化物成岩作用**是海洋和盐湖中成岩作用的主导类型，H. M. Страхов 的著作中对此有详细的论述。

当海浸时，海水渗入下垫的沉积岩，发生盐渍-硫化物过程的一种特殊变种。在这样情况下，沿裂隙与孔隙进入岩石的海水发生脱硫作用。结果形成黄铁矿，岩石呈绿色或蓝色，在外表上类似潜育作用。但这不是潜育作用，因为在绿色已变化的岩石中积聚了黄铁矿。

我们与 Г. В. Комарова 和 Н. А. Кондратьева 一起在北费尔干（苏姆萨尔河流域）见到过类似的现象，那里，阿赖石灰岩超覆于布哈拉红色粉砂岩。粉砂岩的上层（1—2 米）呈绿色，含有许多夹层和氢氧化铁的包被物，后者是黄铁矿氧化形成的（图 50）。

在盐渍硫化物过程中，硫酸盐（石膏、天青石、芒硝）与硫化氢和硫化物成组合存在。因为已有的有机物数量通常不足以氧化所有的硫酸盐。此外，硫化氢的积聚达到这种程度，以致高浓度的硫化氢已抑制脱硫细菌的活动。

盐渍硫化物过程发展于干草原和荒漠中的许多盐土中。这一过程也在潮湿气候条件下含盐岩体分布的地方进行，也可能在滨海地区中受含盐海水补给的陆相沉积物地段进行。含有 H_2S 和大量可溶盐类的滨海盐土，众所周知，甚至在冰沼土带也有。

与盐渍-硫化物过程一起发展的有氧化作用和潜育作用，同时形成统一的共生系列和特殊的后生带性。这样的带很可以作为氯化物-硫酸盐盐泅湖盐土的特点。此种盐土形成于周期性干涸的盐湖地段。

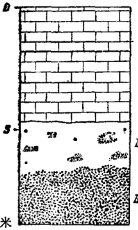


图 50 费尔干北部布哈拉红层中的盐渍-硫化物过程
I——阿赖石灰岩；II——带氢氧化铁与黄铁矿的绿色淤泥岩(变化的红层)；III——布哈拉红色粉砂岩

现在我们以乌兹别克斯坦的库拉尔盐土为例研究一下这些现象。在夏季和秋季的月份，这种典型的盐泅湖盐土，从表面开始被白色的盐结皮所覆盖，厚约一厘米。结皮的下方被藻类的（菌落）群体所覆盖，并呈淡绿色。再向下有天然盐水和含石膏的潮湿沙土。紧接在盐结皮之下，显然是明显的氧化环境，因为，绿色的藻类在光合作用过程中产生氧。因此，含盐砂土的表面3—4厘米具有棕的“氧化”色。向下砂土变黑（由于水陨硅铁），并有嗅蛋味(H_2S)。

这种盐渍-硫化物过程发育带，有的地方，其厚度仅3—5厘米，作为脱硫作用的有机物质的来源，可能是藻类的有机物质（活的或死的)。再向下，沙呈蓝色，即其中有潜育作用，那里，有机物质对于脱硫作用显然已经是不够的。

许多盐土中后生带性的特征如下：

氧化层──→水陨硫铁矿──→潜育层。

在一年过程中，藻类发育的强度是有变化的，因此，后生层不是固定的，它们在移动着；盐渍-硫化物过程有时加强，有时减弱。

所举的例子表明，原子的生物循环、生物的活动导致在一定的范围内明显的氧化和明显的还原环境的发展。

可以划分出下列基本的证明盐渍-硫化物过程的特征：

1．水中和岩石中有硫化氢；

2．黑色的岩石和土壤，这证明水陨铁和其他铁的硫化物的积聚；

3．水的硫酸盐组成；

4．水陨硫铁矿与石膏和其他硫酸盐（芒硝、天青石等）同时存在；

岩石的棕色和红色（三价铁），锈斑和潜育斑形式所反映的铁强烈迁移的跡象，所有这些都是说明没有盐渍-硫化物过程的特征。

众所周知，在地貌发育和地区上升的过程中，可在残积条件下发现盐湖和盐土的含盐沉积物。因而含盐残积物的特点是石膏大量聚集，相反地，可溶盐的含量不高，因为可溶盐自地表淋失，并通常分布于2—3米深处。

此种风化壳的表层可溶盐已经淋失掉了，并已转变为特殊的薄层的“石膏帽”。从表面开始至0.5米深处，此种石膏帽常呈红色，这是与包被岩石碎块和土壤结皮的氢氧化铁薄膜的形成有关。

自然可以假定，在盐渍的阶段，当地下水接近地表时，土壤中发生脱硫作用，并有水陨硫铁的积聚。

当侵蚀基准面下降和含盐沉积物疏干以后，上层遭受在氧化环境下进行的风化作用，在氧化环境下，水陨硫铁是不稳

定的。水陨硫铁氧化的结果还形成氢氧化铁，此种氢氧化铁以薄膜的形式存在于土壤和残积物的结构体上。

这样的红层，在土库曼和乌兹别克斯坦第三纪和第四纪陆相沉积物的含石膏和含盐的残积层中，我们曾有机会不止一次地见到过。

因此，石膏、易溶盐类和因水陨硫铁氧化而把含石膏层染成浅红色(黄褐色)，这些都是岩石和土壤过去盐渍-硫化物过程发育层的特征。

在过去的地质时期，盐渍-硫化物过程曾是苏联许多气候干旱地区的特点。在中亚细亚平原上的新第三纪和更新世地层中，地下水分布接近地表，具有硫酸盐组成，因而决定土壤盐渍化。一些盐土可以作为证明，此种盐土，现在处于残积条件下，但还保存残留的特征：含石膏和含盐的层次以及表层为红色等。这些古盐渍过程的痕跡，在漠境第三纪沉积物上我们曾研究过(Перельман, 1959)。

苏打硫化氢过程

这一过程可以作为碱土和含沥青岩、特别是作为破坏中的石油矿床的特点。沿此种岩石移动的水，因有机物的氧化而很快失去本身的氧，因而导致由于硫酸盐还原脱硫作用而引起的微生物对有机质氧化作用的发展(脱硫作用)。

硫酸根在水中的含量降低，硫还原形成硫化氢，而氧化中的有机物质给水以丰富的二氧化碳。

结果水的组成明显起变化，即硫酸盐-钠水转化为重碳酸和碳酸钠水(苏打)[1]，其 pH 增至9—11，在其中有某些数量

---

1) 随着水和围岩的化学组成的变化，硫酸盐的生物还原，可能不仅导致苏打水的形成，而且也可能导致氯化物和重碳酸-钙水的形成。

的硫化氢和二氧化碳积聚：$Na_2SO_4 + 2C_{有机} + 2H_2O \longrightarrow 2NaHCO_3 + H_2S$

在这些条件下，苏打水具有在砂岩苏打深变质作用中同样的地球化学特性；后生的形成物同样也是类似的。

除了上面所指出的特点外，还应指出，沥青的微生物氧化引起岩石的变白，这在未变化的含沥青地段的基底上可明显划分出来。另一方面也可能由于胡敏酸有机物质淋入使母质再次变黑和变褐色。硫化氢决定了后生黄铁矿的发育。在水、石油接触带，在碳酸盐积聚处，脱硫作用和 pH 的提高导致方解石的沉淀，石油层自层间水中分离出来。同沥青岩类似的后生变化，出现于破坏的矿床的地区以及沥青灰岩分布的地区。

类似的过程，也在碱土中进行，在碱土层中，我们碰到很多苏打过程的特征：胡敏酸有机物的移动，二氧化硅、石膏面上的方解石假晶丝以及次生硅铝酸盐的形成。但是，在这样的情况下，苏打的形成与沥青的氧化无关，而是与植物残体和胡敏酸系列的有机物质的氧化有关。

苏打硫化氢过程，也可能见于某些碱土之中。如在塞耳兹盐土中卤水的 Eh 达 500 毫伏，而 pH 为 10.48 (Баас Бекинг 等，1963)。

苏打水也形成于含煤沉积物中，例如，在顿巴斯和库茨巴斯(Щербаков, 1963)岩石中，相应的后生作用变化，还研究得很不够。

第十三章　地球化学垒

我们把表生带在短距离内迁移条件明显交替，并导致化学元素浓集的地段称为地球化学垒[1]。

在地球化学垒中，迁移力的"门坎"导致有益矿床的形成，金属在矿体中的高含量大半以此来解释，由于物理化学与其他矿质条件的变化，金属元素在短距离内悉从溶液中沉淀了出来。条件的渐变（平缓的）导致垒的破坏，元素在较大距离内分散，减少其浓集强度，就形成贫矿或者是无矿产的矿化作用。

在共生（沉积作用）、再结合及后生作用条件下，就发生地球化学垒，下面我们联系后生过程来研究地球化学垒。

在制图时，地球化学垒几乎是一条线，与该线的接触区就发生后生过程。换言之，地球化学垒发生于不同类型后生过程的地段上；在后生地带中，地球化学垒占有一定的地位。

地球化学垒在土壤（层界上）、风化壳与含水层中也看得到。但其规模千差万别。元素大块浓集的垒称之为**地球化学巨垒**（例如有用矿床的矿体）。元素浓集量少的垒称之为**地球化学微垒**。例如，土壤淀积层即属于地球化学微垒类型。

一系列矿床与含水层中的地球化学垒相一致，不同的透水层的交互是相似的矿床含矿层的特点，矿体形成于透水岩石中或者过去是透水的岩石中（砾岩、角砾岩、沙与沙岩、裂隙石灰岩），承压水岩层被分割（粘土、块状粘质石灰岩），一般都

1）在很多地质科学中地球化学垒的概念是不同的，在沉积岩石学中称之为"地球化学矛盾带"（Пустовалов, 1940）。

没有矿产。

地球化学垒的主要类型

在地球化学垒上元素的浓集是由不同原因引起的，如压力与化学条件变化等。这可说是化学元素迁移与其浓集过程形式不同的地球化学垒的类型。从这一认识出发，我们分出了三个地球化学垒的基本类型：机械的、物理-化学的与生物的地球化学垒。

机械垒发生于水分或空气运动速度改变的地段。金、锡、锆、钛、钍以及其他元素冲积矿床的形成与这一垒有联系。矿床周围机械晕的形成，机械垒起了重要作用。从地球化学观点看，这一现象尚研究得不够。在研究机械垒时，数学分析有很大前途(Солобов, 1959)。

物理-化学垒是各式各样的，已经较好地进行了研究。这一过程由物理化学状况，特别是由酸碱与氧化还原条件的激烈改变所决定，表生带物理化学垒的主要类型有(括号中系浓集的元素)：

1）氧化的(Fe、Mn、Co、S)。

2）还原性硫化氢的(V、Te、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Ag、Cd、Hg、Pb、U)。

3）硫酸盐与碳酸盐垒(Ca、Sr、Ba)。

4）碱性的(Ca、Mg、Sr、V、Cr、Mn、Te、Co、Ni、Cu、Zn、Cd、Pb)。

5）酸性垒(SiO_2)。

6）蒸发的(Li、N、F、Na、Mg、S、Cl、K、Ca、Zn、Sr、Rb、Mo、I、U)。

7）吸附的(Mg、P、S、K、Ca、V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、As、

Rb、Mo、Hg、Pb、Ra、U)。

氧化垒是在还原条件被氧化条件激烈交替的地段上发展的。

根据 A. И. Германов(1955)的意见,含氧地下水可能渗透到潜水位以下的很深处。在一个中山地区类似的水发现于已低于侵蚀基面的。600 米深处(由水位算)在另一地区,沙岩中的含氧水发现于 626—644 米深处。

根据 A. E. Бабинец(1961)的研究,在赫美耳尼克市地区,乌克兰微晶花岗岩中含氧水沿断层可下伸到 250 米。在克里沃罗日耶带外力氧化的古代过程是在深度超过 1000 米的地方,这允许我们假定在很深的地方有氧化垒形成的可能性。

潜育水同含氧水或空气交接的地方是氧化垒的变种,在这些地方经常由于铁锰等元素从水中析出而发育着铁化作用与锰化作用。

断层带喷出岩中流出的深层潜育水在露头处的渲染作用,以及构造破坏时出露的潜育水对过去储油与储气地段的渲染作用大概就是这样的。在微生物参与下,Fe^{2+}与Mn^{2+}的氧化可能就是这样发生的。铁细菌可氧化铁是大家所熟知的,已经证明细菌也能使(Mn^{2+})氧化。

在氧化垒区,由于地下水中硫化氢氧化的结果,显然就形成了硫磺矿床,在构造上升时渗透到地下水中的氧是氧化作用的营力。

在石油碳氢化合物影响下,由于硫酸盐的微生物还原作用,便形成硫化氢。H_2S 进一步迁移使其在近地表条件下氧化并形成硫矿:$2H_2S + O_2 \longrightarrow 2H_2O + 2S$。在费尔干,Шорсу硫磺矿的形成大概就是这样的。在石油矿附近现在生存着产生硫化氢的硫酸盐细菌。

另一类型的微生物可使硫化氢氧化成单质硫(图 51),部

分硫化氢的失氧是无细菌参与的。因此，后生硫矿是在石油构造破坏过程中与深层上升水接近地表减压过程中形成的[1]。土库曼东南部的硫矿具有类似的发生特点（Гаурдак等）。在喀斯特地带硫由富含H_2S的水中沉淀出来。石膏、方解石、氟化物与硫也一道发生沉淀（Петров,1955）。

乌克兰西部硫磺在硫化氢与含氧地下水混合的地方形成，同时，也发生了硫化氢的氧化与游离硫的析出（Толева, 1959）。

在硫化氢的氧化过程中可能有细菌参加。根据 Т. А. Толева 的计算，乌克兰硫磺的形成可能是在较短的间隔期间发生的（地质意义上）。墨西哥海湾沿岸盐钟帽大概就是在氧化垒上由于微生物活动而形成的（Кузнецов 等，1962）。

当含有多量Ca、Sr、Ba的深层缺硫酸盐的盐液与渗入的含氧硫酸盐水接触时即发生次生石膏、重晶石与天青石的沉淀作用。这是很多硫矿所特有的，同时可能还有硅的沉淀。经常含于上升水中的铁、铝、锌被硫化氢沉淀，在这种地方形成了这类金属的硫化物。由于脱硫作用的结果而产生的二氧化碳气溶解石灰岩，石灰岩被硫矿自交置换（Соколов, 1959）。

还原硫化氢垒发生于含水层。这儿水的特点是氧化或弱还原条件，这种水在硫化氢流动道路上是碰得到的（硫化氢水，含 H_2S 的气体分离，有机物的腐解），同时也发生了金属不溶性硫化物的沉淀。

这一机制对于铜、铀矿，还可能对铅锌矿及其他矿的形成具有很大意义。在滞水层中过去 H_2S 出现的特征是岩石中有后生硫化物，首先是黄铁矿。

当含氧水与石油或沥青岩接触时，在水油接触带发生还

1）这一过程与后生铀矿的形成是矛盾的，这种矿由于含氧下降水进入已被破坏的矿床而发生于石油构造破坏地段。

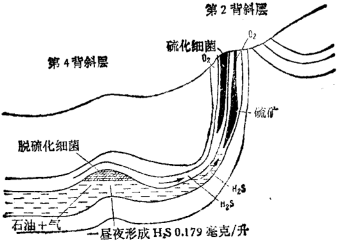


图 51 不同类型微生物参与后生硫矿（朔尔苏）形成与破坏的图式（按 С. И. Кузнецов 等，1962，作者加以增补）

原沉淀垒的变种。相应的过程对铀的浓缩与该元素后生矿的形成(渗滤的)具有很大意义。在这方面苏联地质学家的研究已发表在许多著作中（Германов, 1960；1961；Холодов 等，1961；Евсеева与Перельман，1962）。

大家都知道，铀在含氧水中有高的迁移能力，在这种水中铀的含量经常达到 $n\times10^{-5}$—$n\times10^{-4}$克/升。

如果在石油矿流经的道路上有含氧水的话，那么在水-石油接触带则发生还原垒。水中游离氧为氧化有机质的细菌消耗，氧化作用进一步发展是靠硫酸盐、硝酸盐、钒酸盐、氢氧化铁及其他化合物中的氧。

硫酸盐细菌活动的强烈发展，结果在水中出现很多 CO_2 与 H_2S, $CaCO_3$ 发生溶解，形成了空洞与缝合柱形节理，在其相邻地段沉积了次生方解石、石灰岩与其他岩石，这些岩石因为石油被微生物氧化而变白，有的地方沉淀了硅酸(石灰岩硅化)。

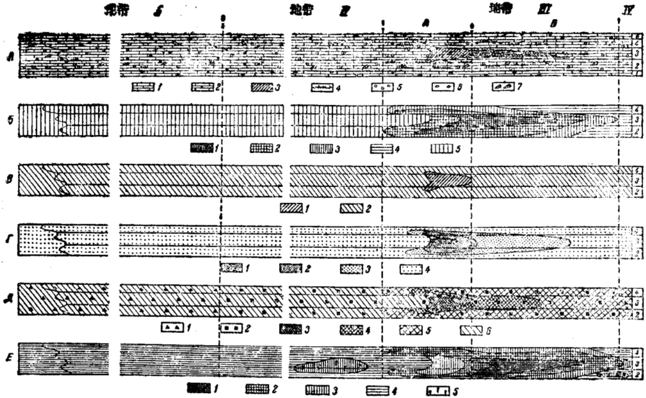


图 52 矿层后生过程带性图式(В. Н. Холодов)

A. 岩相剖面；1——石灰岩，2——石灰白云岩，3——硅质结核，4——缝合柱状节理，5——盐；6——斧足类介壳；7——腹足类介壳。Б. 铀的分布；1—5——岩石中铀浓度递减序列，В. 硅的分布%；1——25—50；2——痕迹。Г. 钒的分布%；1——0.*n*；2——0.0*n*；3——0.00*n*；4——0.000*n*；Д. 总铁量分布；1——氢氧化铁发展区；2——硫化铁发展区，含铁总量%；3——>0.60；4——0.60—0.40；5——0.40—0.25；6——0.25—0.10，E. 有机碳的分布(总量%)；1——0.60—0.40；2——0.40—0.20；3——0.20—0.10；4——<0.10；5——石油渗透地区

在水石油接触带（H_2S）水中发展的还原环境决定着后生黄铁矿的形成和转变为四价铀的沉淀（黑色的树脂状矿石）。

B. H. Холодов 等人（1961）详细地研究了后生带性，这种带性是沥青石灰岩同时发生的某一类似矿床的特点（图 52）。后生带反映了含氧水向含还原剂的石灰岩渗透的顺序性。

Ⅰ. 氧化带是多孔的褐铁矿化的石灰岩，铀（8×10^{-5}—2×10^{-4}%）、钒（$n\times10^{-4}$%）、有机碳（少于 0.01%）的含量均低。

Ⅱ. 析出黄铁矿化的石灰岩带（生物化学氧化）含少量有机质（洁白度）、铀（$<8\times10^{-4}$%）、钒（$n\times10^{-4}$%），铁包含在后生黄铁矿与白铁矿组成中，其特点是方解石的强烈再分配。

Ⅲ. 由石灰岩组成的矿体，带内含有同沥青与黄铁矿复生的铀黑与油烟。矿中钼、钒、镍、钴的含量高。硅化石灰岩与缝合柱状节理是特有的现象（硅结核——亚带ⅢA）。

Ⅳ. 未变化或弱变化的沥青石灰岩带的特点是铀的克拉克值、灰色岩石与细分散的黄铁矿。

在含氧水与破坏中的石油矿接触时，有机质、黄铁矿为游离氧所氧化，因此形成了第一个地带。水进一步流动失去游离氧，在其中即开始石油有机质的生物化学氧化作用，使水中富含 H_2S、CO_2 以及 pH 值降低。在此发生了还原硫化氢垒；后生黄铁矿沉淀，硅（在弱氧化水条件下）被溶解，方解石重新沉淀（柱形面）。

铀矿不只存在于还原带，也存在于比较深的地带。这一点作者作如下解释：在发展脱硫化作用的第Ⅱ带中，虽然创造了还原条件，但达不到高 pH 值（>6.5），有可能实现铀的碳酸盐络合物。仅在水-石油接触的第Ⅲ带中（pH≈6.4）氧化作用引起铀碳酸盐络合物的破坏与铀的沉淀。

苏联地质学家研究了另一种类型的铀矿，其矿体属于还原垒。

这种矿分布于自流盆地的边缘，在含氧水向下渗滤过程中形成，矿体分布于松散而透水的灰色沙岩层中。含氧地下水中含 $n\times10^{-5}$—1×10^{-4}克/升铀。其 Eh 高于 0.25 伏。氧化了灰色沙岩，使呈棕色，并使之黄铁矿化。这样就发生了层状氧化作用带。沙岩的含氧限下呈灰色，水中含铀量下降到 1—3×10^{-6}克/升。Eh 变成负值(－0.05—0.2 伏)。

层状矿体是分布在氧化层楔入带的还原垒上，因为铀是自含氧水中沉淀而形成的。这种垒明显的特点是褐铁矿化沙岩为灰色黄铁矿沙岩所代替(图 53)。

红色层系中铜矿的形成与变质亚带还原垒有联系（铜质沙岩型）。铜在不含 H_2S 的氧化与弱氧化水中有较高的迁移能力。因此，硫酸的、酸性的、苏打的以及部分潜育化的后生过程对铜的迁移有利。

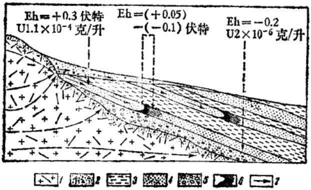


图 53 沙岩组铀矿床之一角(И. С. Евсеев, 1962)
1——花岗岩；2——洪积-坡积物；3——泥质承水岩石；4——渗透性砂岩；5——砾岩；6——矿床；7——水流方向

硫化氢把铜以不同形态的硫化物从天然水中沉淀下来。因此，在含铜水与硫化氢相遇地段产生了还原垒。在此铜与铅

锌一道沉淀下来。

硫化氢还原垒也发生于有机质腐解地段。因此，铜质砂岩矿床经常有树木残体结聚。

对铜沙岩来说，有二个富集类型(Перельман和Борисенко, 1962)。第一个类型与局部还原地段铜由地下水中的沉淀有关系（有机质腐解）。因为红色岩系是在氧化环境中形成的，所以含有少量有机质，其结核不大，并且是分散的。

由于在深变质亚带中创造了很多铜的"还原中心"，铜便沉淀下来。这个中心如果是弱的与分散的话，便决定了个别矿床矿体规模小与呈矿现象不明显以及矿床分布广与矿点多(图 54)。例如，乌拉尔的矿床带，大家都知道，矿点可以达到4000 个。在高加索泥盆纪红色岩系中与顿巴斯二叠纪红色岩系中均有成百个矿点，这种矿一般地说并没有实际价值。

正如不止一次说明的那样，硫化氢是由于在油气地区硫酸盐脱硫作用而发生的。随着地下水的移动，可能决定铜及其他金属在含硫化氢的水同不含硫化氢而金属量不高的水的接触带中沉淀下来。相似的机制在沉积岩中某些硫化物矿床形成时可能发生。例如，哲兹卡兹甘铜矿（Германов 1961；Перельман 和 Борисенко, 1962)。这是铜沙岩矿类型中铜富集的第二个类型。

根据我们的意见，在氧化条件下形成了含矿岩石，但稳定而长期存在的还原垒的形成决定了矿体的大的规模及其工业性质。

第一个类型还原介质的来源是共生的（红色），而第二个类型是后生的(石油、气、沥青岩等)。在这二种情况中，矿苗都是后生的，第二个类型矿床发生的一般特点见如下图式(图55)。

在前一个成矿阶段，大陆上存在着富含铜的岩石，有些地

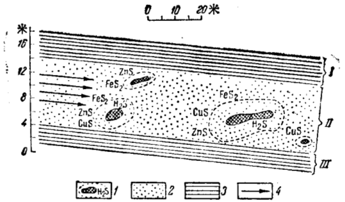


图 54 形成铜沙岩矿类型图式。在有腐解植物残体的滞水层中(乌拉尔地区二叠纪铜沙岩)

1——腐解有机质及其周围的 H_2S 晕(强还原介质);2——沙;3——红棕色粉沙岩;4——地下水流向,水中含 Cu^{2+}、Te^{2+}、Zn^{2+};Ⅰ和Ⅲ——不透水层;Ⅱ——滞水层(氧化或弱还原介质)

方有铜矿与呈矿现象。在其周围则形成次生扩散晕。这种晕的断裂与相应物质的再沉积引起吸附性铜在红色岩层中的累积。

以后红色岩石被地下水强烈改造。潜育层与苏打深变质作用的很多特征是这种再改造作用的证据。水开始是弱矿化而不含硫化氢的,因为只有在这种条件下铁才可能移动(成矿前的潜育作用)。

灰色和绿色沙岩是这样形成的。水由于从围岩中的吸收作用富含铜。在红色岩系较深的层中由于该层同滞水的沥青石灰岩、石油礁与气矿床连系而使水中可能含硫化氢。因此,红色岩系成矿阶段可能创造这种类型的垂直水文化学地带:

1. 氧化水地带(铁不移动,铜移动)。
2. 潜育无氧水地带(铜移动)。
3. 硫化氢水地带(铁铜均不移动)。

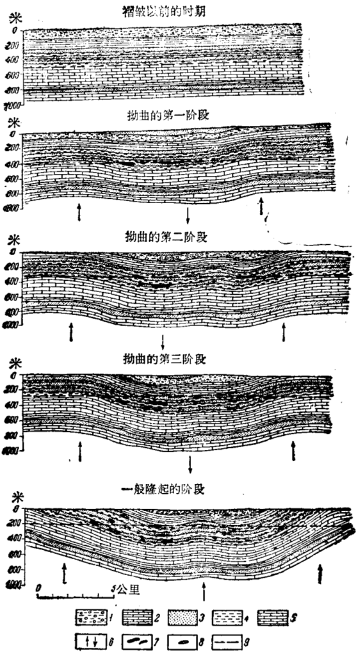


图 55　在第二个类型矿床中铜沙岩矿型的形成图式
1——砾岩、沙与粘土；2——粘质粉沙岩；3——沙、沙岩、沙粉沙岩；4——粘土、泥板岩；5——沥青石灰岩；6——构造运动方向；7——矿体与矿带；8——已氧化矿体；9——地球化学垒(含铜溶液垂直于图平面的移动方向)

在第一第二地带接触处发生还原性硫化氢垒。在此铜及其伴生物沉淀。铁的迁移性不强(碳酸盐潜育)与围岩的碳酸岩性质有关系，这可能是矿中含黄铁矿少的原因之一。

在岩石埋藏过程中，所有新的层次陷入还原状态中；还原垒沿断面向上移动。成矿作用表现出层次性。在最深层中无矿可能因为从过程开始，该层下部是在还原状态中。

正因为如此，铜浓集的第二个类型有很大的实际意义。矿体由于还原介质的外部来源而形成这种还原介质可能创造出厚层而长期存在的地球化学垒。

对沙岩中铜矿发生的类似观点已为 А. И. Германов (1961)所发展。

还原硫化氢垒上的金属沉淀。我们研究了富硫化氢和贫硫化氢情况下硫化氢垒的表现。

如果介质中硫化氢的含量等于能够沉淀出存在于水中的全部金属量(或超过此量)的话，那么，在相似条件下就形成了Fe、Cu、Zn、Pb、Ag 等这些金属的难溶性硫化物。因此，从广泛的意义上说，岩石与矿物都是**多金属的**。由此可以做出二个结论：

1) 如果矿石含有许多金属的硫化物，那么，介质中则含过量的硫化氢。

2) 如果矿石是单金属的或者只含有几种金属(2? 3?)，那么，就可以说，在还原垒上硫化氢是贫乏的，或者进来的溶液具有单一金属的特点。

现在，我们可以想象到，含有铜、镍、钴、锌、铝等金属的含氧地下水沿滞水层移动，其下部就有还原性硫化氢垒。但是，对于沉淀金属所必需的 S^{2-} 与 HS^- 阴离子的数量每时每刻均少于进来的金属数量(当然，指的是活度)。

显然，在这种情况下，不是所有的金属硫化物都能沉淀下

来，仅是与抑制原理一致的可能起反应的那一部分硫化物沉淀。我们取负二价硫离子(S^{2-})含量为10^{-10}克分子/升(3.2×10^{-9}克/升)，而且沉淀反应的特点如下：

$$Cu^{2+}+S^{2-}\rightleftharpoons CuS,\ Pb^{2+}+S^{2-}\rightleftharpoons PbS \text{ 等。}$$

进入沉淀垒的水中之金属含量接近于环境浓度（фоновые），亦即$1.10^{-6}-n\times10^{-8}$克离子/升($n\times10^{-5}-n\times10^{-6}$克/升)。

计算可以求得表31[1]中的ΔZ与ΔZ^0的值。硫化锌沉淀反应可作为计算的例子：$Zn^{2+}+S^{2-}\rightleftharpoons ZnS$。从表15中可找出锌离子的$\Delta Z^0$等于$(-35.18)$，$S^{2-}$等于$(+22.1)$，而表16中ZnS的$\Delta Z^0$为$(-47.4)$。由此得出沉淀反应$\Delta Z^0$值：$\Delta Z^0_{\text{反应}}=\Delta Z^0_{ZnS}-\Delta Z^0_{Zn^{2+}}-\Delta Z^0_{S^{2-}}=-47.4+35.18-22.1=-34.32$。

现在我们可确定这一反应的ΔZ值，根据公式该值等于：

$$\Delta Z=RT\ln\frac{a_{ZnS}}{a_{Zn^{2+}}a_{S^{2-}}}+\Delta Z^0=1.364\lg\frac{a_{ZnS}}{a_{Zn^{2+}}+a_{S^{2-}}}+(-34.32);$$

1）由溶度积计算出的金属平衡浓度数据是不精确的，水中几乎缺乏Fe^{2+}、Zn^{2+}等离子，而这些离子在计算溶度积时应予以考虑。在天然水中，一般几乎没有S^{2-}，而是以H_2S为主。因此实际的溶度积，我们并非总是知道的。在硫化氢水中的金属含量能够超过由溶度积计算的值。Я. И. Ольшанский及其他作者的实验也证实了硫化物有较高的溶解度(Вольфсон, 1962)。

毕竟也有极少数金属是呈Me^{+} Me^{2+} Me^{3+}简单的阳离子形态存在的。考虑到硫化物的溶度积很小，可以设想，这些离子的浓度对沉淀作用而言是足够了。

正如已看到的，表31中引出的一些重要硫化物的溶度积，其差别是非常大的，如果CuS的溶度积为$1\times10^{-36.2}$，那么ZnS的溶度积为$1\times10^{-23.2}$，而MnS的溶度积为$1\times10^{-12.9}$，这就有理由认为，硫氢化物[$Fe(HS)_2$、$Zn(HS)_2$等]及其他形态金属沉淀物的溶度积一般同硫化物的溶度积是相应的，亦即沉淀顺序的定性特点将是相同的。换言之，我们推断，如果CuS的溶度积小于ZnS，那么$Cu(HS)_2$的溶度积也小于$Zn(HS)_2$。黄铁矿、黄铜矿、方铅矿、闪锌矿与其他硫化物的存在，本身便证明在后生过程的某一阶段产生了沉淀反应。总之，我们有根据用硫化物的溶度积来定性评判金属在硫化氢沉淀垒上的沉淀作用。

而 $a_{ZnS}=1$(按 ZnS 成沉淀的条件) $a_{Zn^{2+}}=1\times10^{-6}$, $a_{S^{2-}}=1\times10^{-10}$;

由此: $$\Delta Z=1.364\ \lg\frac{1}{10^{-6}\times10^{-10}}-34.32=-12.49$$

类似的方法可以计算其他反应的等压位。

简单的计算证明, 进入沉淀垒的水中金属的克离子浓度改变一个量级,而沉淀剂的量不变时,便改变硫化物沉淀反应的等压位值 1.364。因此,沉淀反应 ΔZ 值相差很大的各金属(例如 Cu 和 Zn)的沉淀顺序,实际上与水中金属的初始浓度无关。换句话说,水中 Cu^{2+} 与 Zn^{2+} 的任何浓度,在硫化氢不足时,首先沉淀的是铜。

反之, 对于其硫化物沉淀反应的等压位值相差不大的各

表 31 进入硫化氢垒的水中的金属含量, 形成硫化物反应的等压位(ΔZ)、标准等压位(ΔZ)与溶度积

(25℃、$P=1$ 大气压)

金属	进入硫化氢垒的水中的含量		$Me+S^{2-}\rightleftarrows MeS$ 反应的特性		由 ΔZ 计算的MeS的溶度积
	克离子/升	克/升	ΔZ	ΔZ^{0}	
Ag^{+}	1×10^{-7}	1.07×10^{-5}	-35.85	-68.58	$1\times10^{-50.4}$
Cu^{2+}	1×10^{-6}	6.3×10^{-5}	-27.50	-49.33	$1\times10^{-36.2}$
Cd^{2+}	1×10^{-7}	1.12×10^{-5}	-13.93	-37.12	$1\times10^{-27.8}$
Pb^{2+}	1×10^{-7}	2.07×10^{-5}	-13.25	-36.14	$1\times10^{-28.8}$
Sn^{2+}	1×10^{-8}	1.18×10^{-6}	-11	-35.53	1×10^{-28}
Zn^{2+}	1×10^{-6}	6.5×10^{-5}	-12.49	-34.32	$1\times10^{-25.2}$
Co^{2+}	1×10^{-7}	5.9×10^{-6}	-5.91	-29.1	$1\times10^{-21.4}$
Ni^{2+}	1×10^{-7}	5.9×10^{-6}	-5.08		
Fe^{2+}	1×10^{-5}	5.6×10^{-4}	-4.72	-25.12	$1\times10^{-20.8}$
Mn^{2+}	1×10^{-6}	5.5×10^{-5}	$+4.23$	-17.6	$1\times10^{-12.9}$
Cu^{2+}	—	—	—	-66.7	$1\times10^{-49.04}$

金属来说(Pb^{2+} 和 Zn^{2+}；Ni^{2+} 与 Co^{2+})沉淀顺序决定于水中金属的初始浓度，因之在硫化氢不足的条件下，最初沉淀的或者是铅或者是锌(或者镍或者钴)。这要看这些金属在水中的浓度而定。

分析表 31 的材料可以推测地球化学垒中当硫化氢匮乏时，几乎总是银、铜先从天然水中沉淀，镉、铅、锡、锌的沉淀应先于钴、镍和铁。

但是，在镉－铅－锡－锌的序列中，沉淀作用并不总是按这一顺序进行。这种不同关系可能取决于这些金属在水中的浓度。特别是铅可能先于或后于锌而沉淀，但是，当锌在天然水中的浓度高时，可以推测 ZnS 的沉淀将先于 PbS。

关于 NiS 与 CoS 的沉淀顺序，可以得出相似的见解，根据这些金属在溶液中的浓度，可能是镍，也可能是钴先行沉淀。

正如我们所看到的，MnS 沉淀反应的等电位是正的，亦即在所研究的条件下($a_{Mn^{2+}}=10^{-6}$ 克离子/升； $a_{S^{2-}}=10^{-10}$ 克离子/升)，锰并不沉淀。计算证明，当 S^{2-}离子浓度为10^{-10}克离子/升时，锰在水中的浓度提高到 1.10^{-4} 克分子/升(5.5×10^{-3} 克/升) 并不能使其沉淀($\Delta Z=+1.5$)，只有浓度增大到 1.10^{-2} 克分子/升 (0.55 克/升) 才引起 MnS 沉淀($\Delta Z=-1.21$)。因此，或者在 H_2S 含量高时，或者在水中锰的含量高时，MnS 就可能形成(硫锰矿)。当硫化氢匮乏时，显然，MnS 的沉淀不能形成。

正如我们已经看到的，在 ΔZ^0、ΔZ 值方面，铜与其他金属差别很大。在乌拉尔、哈萨克斯坦、中亚细亚及其他地区，红层中铜矿的形成就是由这种情况决定的。在成矿时期，红层中的很多滞水层大概都匮乏硫化氢，即使地下水中其他金属含量高时，S^{2+} 与 HS^- 离子也"捉不住"这些金属并使之沉淀。

在铜质砂岩矿类中，在含有少量黄铁矿的条件下，往往以铜的硫化物为主，这可能说明水中并不缺乏铁，而 H_2S 匮乏，H_2S 仅够用于沉淀 Cu_2S 与 CuS。在该矿中，硫化钴与硫化镍缺乏也可能说明地下水中匮乏 H_2S，而不是这些金属含量低。在硫化氢匮乏条件下，可以观察到硫化矿物分布上有一定的后生地带性，近沉淀垒（从含氧水方面说）应当沉淀硫化铜，进而在硫化氢为主地带沉淀铅与锌。与抑制原理完全一致，在哲兹卡兹甘矿中，银主要是存在于斑铜矿和黝铜矿中，而不是在方铅矿中。根据 О. Ф. Куганский 的意见，辉铜矿中含银量达 1%，而在方铅矿中仅含 0.0 n%的银。

А. Ф. Наркелюн（1963）研究了哲兹卡兹甘矿中矿物的地带性。在"Покро"矿区的深层，他根据主要矿物分出了下列的成矿带（图 56）（ΔZ^0 与溶度积的数据是由我们引出的）。

	ΔZ^0（等压位）	溶度积
辉铜矿（Cu_2S）	−66.7	$10^{-49.4}$
斑铜矿（Cu_5FeS_4）	—	—
黄铜矿（$CuFeS_2$）	—	—
方铅矿（PbS）	−36.44	$10^{-26.5}$
闪锌矿（ZnS）	−34.32	$10^{-25.2}$
黄铁矿（FeS_2）（对于 FeS	25.12	$10^{-18.4}$）

这种顺序性与抑制原理相符合，与这相一致的是，由一个带向另一个带过渡是通过混合矿的中间地段实现的。

因此，铜、铅与其他金属的分步沉淀，不是因为铅沉淀要求还原性更强的介质，正如 Л. Ф. Наркелюн [1] 所设想的，而是水中 H_2S 的含量不足以沉淀所有金属。

辉铜矿同红灰色沙岩（还原垒）、斑铜矿同灰色岩石（高含

1) 在 PbS、CuS、ZnS 沉淀时，铅、铜、锌的价数不变，因此在介质中存在 H_2S 时，它们的沉淀作用不应与 Eh 值有关。

H_2S 的稳定还原带)的从属性是与抑制原理密切联系着的。Ag_2S 与 Cu_2S 的 ΔZ^0 值的接近说明银趋向于斑铜-辉铜矿(而

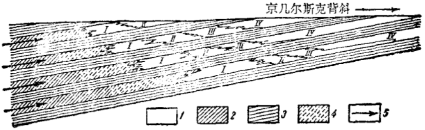


图 56 哲兹卡兹甘矿床的矿体和矿物带分布图式
(引自 Л. Ф. Наркелюн, 根据作者 1963 年的补充)
1——灰色成矿砂岩: 红色岩; 2——砂岩; 3——粉砂岩和泥岩; 4——浅红灰色的和浅灰红色的砂岩; 5——在后生阶段,成矿溶液运动的可能方向。主要矿物带: I——辉铜矿; II——斑铜矿; III——黄铜矿; IV——黄铁矿

不是趋向于方铅矿与闪锌矿)。В. С. Домарев 在曼格什拉克铜沙岩中也观察到相似的地带性(根据 Л. Ф. Наркелюн 引证的资料)。

因此,近年来,在铜砂岩类型矿床上,已经确定有某些规律性,这一规律从**抑制原理**的观点可作出很好的解释。同时,这一原理也不能看成是包罗所有硫化物沉淀过程的万能原理。在研究问题的一定阶段,我们看到抑制原理的意义在于该原理表明了分析自然过程的新途径以及解释所观察的规律性的新的可能性。

硫酸盐和碳酸盐垒发生于硫酸盐和碳酸盐水同另一种含大量 Ca、Sr、Ba 的水相遇的地方。在深层氯化物盐液同硫酸盐-钠质或重碳酸盐-钠质水交接处的沉淀垒可以作为这种例子。例如,在自流井盆地下陷断层处,可能发生这种现象。该处的深层水埋藏在近地表处。这时可发生代换反应,在这一反应过程中,碱土金属的硫酸盐或碳酸盐从水中沉淀下来:

$$\left.\begin{matrix}Ca^{2+}\\Ba^{2+}\\Sr^{2+}\end{matrix}\right|\text{的氯化物盐液} + SO_4^{2-}\text{渗滤水}\longrightarrow \begin{matrix}CaSO_4\\BaSO_4\\SrSO_4\end{matrix}$$

$$\left.\begin{matrix}Ca^{2+}\\Sr^{2+}\end{matrix}\right|\text{的氯化物盐液} + CO_3^{2+}\text{渗滤水}\longrightarrow \begin{matrix}CaCO_3\\SrCO_3\end{matrix}$$

由于这一过程的结果，便发生了后生石膏化与方解石化作用，形成了后生重晶石、天青石与碳酸锶矿。深层氯化物-钙质水与近地表水混合可能是由构造上升运动决定的。

碱性垒发生于酸性水被中性或弱碱性水明显置换的地段(石灰岩同其他岩石交界处)，由硫化矿、超基性岩和其他硅酸盐岩石排出的酸性水含有大量金属。当这些水降落于石灰岩中时，pH 值显著提高，金属便以充塞喀斯特洞穴或替换地取代石灰岩的次生矿物形态从溶液中沉淀下来。

所谓中乌拉尔乌法列依类型的镍矿就是这样形成的。由乌法列依地区蛇纹岩体中排出的酸性水含有大量的镍。在与石灰岩的接触处，这些水便明显的改变了组成，pH 值升高，镍由溶液中沉淀下来，在接触带或喀斯特洞穴便形成了矿体。

含铁的类似酸性水由于在石灰岩中沉淀，所以铁分离出来，铁的化合物充塞于喀斯特洞穴或在替换地取代方解石。乌拉尔的某些铁矿即属于这种类型(Алалаевское 等)。碱性垒对土壤、风化壳及硫化物矿床的扩散晕来说是非常突出的。

在大多数森林草原与草原土壤的表层，由于植物残体的分解(胡敏酸、CO_2)而创造了弱酸性环境。由于向下移动，这些水在某种深度(0.5—1 米)遇到了碳酸盐淀积层。在与该层接触处便创造了碱性垒，产生了很多金属的沉淀条件。

由硫化物矿中排出的酸性与弱酸性水离开矿体进入围岩，在其流经的道路上也经常遇到碳酸岩石与碱性垒。

对表生作用来说，**酸性垒**不如碱性垒及其他类型的垒那样突出。这是因为环境的酸度增加通常都能提高元素与化合

物的迁移能力。只有硅在酸性水中的溶解不如在碱性与中性水中多。因此，碱性硅质水同酸性环境相遇时便有利于硅的沉淀与岩石的硅质化。

正如上面我们已经说明的，红层的特点是有中性或碱性水(苏打过程)，利于硅的迁移。在有机质强烈分解地段(树木质的腐解)，因 CO_2 的溶解产生了较酸性的环境，从而发生了局部的酸性垒，在其中沉淀 SiO_2。红层特有的硅质化木可能与此有联系的。

可以想见，在水-石油接触处，pH 降低(由于石油中有机物的生物化学氧化与 CO_2 在水中的溶解)，可能发生石灰岩硅质化。

蒸发垒发生于地下水强烈蒸发的地段，易溶盐与难溶盐由水中沉淀出来。岩石与盐土中的石膏层(石膏等)，盐土的盐壳，在泉水露头地方的，斜坡上的盐华等就是这样形成的。蒸发浓集作用引起地球化学垒的发生，这在第十一章中已经说明了。

吸附垒形成于富含吸附剂的岩石与地下水接触处。结果在负荷电的粘土、泥炭、煤与其他吸附剂中可能累积铜、锌、铅与其他阳离子，在氧化硫化物矿床附近，类似的垒是特别突出的。

铝礬土、褐铁矿等这类吸附剂具有正电荷，能吸附阴离子。以此可说明在褐铁矿中经常出现钒、磷与砷。吸附垒在形成次生扩散晕中起重要作用，扩散晕形成的某些问题已经在第五章中研究过了。

物理化学垒的特殊变型发生在温度或压力明显变化的地段。地下水的空气状况与此有密切关系，类似的“热力”垒的好的例证是断裂带。碳酸水在此溢出，CO_2的压力降低，同时，水中碳酸盐平衡被破坏，部分 CO_2以游离态析出，$CaCO_3$ 便由

水中沉淀下来，所以就形成了石灰结核与砂礓。

$$\underset{(溶液)}{Ca(HCO_3)_2} \longrightarrow \underset{(固)}{CaCO_3} + H_2O + \underset{(气)}{CO_2}$$

在喀斯特地区，地下水溢出处经常发生热力垒。在此沉淀石灰华。П. М. Капланян 在土加拉乌山阿加鲁英峡谷（北阿明尼亚）研究了这种现象。在该峡谷的上部分布着石灰岩陡壁，阿克斯塔法河左面支流即由其基部流出。在地下迳流溢出处，石灰华由水中沉淀下来，顺河流而下还可遇到几处石灰华露头。这些都是较早的热力垒的遗迹。石灰华的形成，正如很多地质学家早已考虑过的，不是由于热水的释放，而是由于后生过程的结果。

方解石的类似沉淀不仅对持水层，而且对土壤说来都是特有的（黑钙土、栗钙土及其他土壤中的钙积层）。

温度升高可以使 CO_2 溶解度减少，方解石由重碳酸盐-钙质水中沉淀下来，在这种热温垒上形成了中亚细亚沙岩与砾岩中的钙积层。在这些地区，富含 CO_2 的深山区地下水进入平坦地段，温度上升，失去部分 CO_2，结果方解石由水中沉淀下来，胶结了持水层的岩石（Ковда,1946）。

物理化学垒以及与之相应的元素浓集可能由于压力增加与温度降低而发生。

生物垒是生物累积作用的广泛表现（参看第一章）。这种垒的事例是大陆植被首先将碳、氧、氢与氮，其次将水迁移元素浓集于其组成中。土壤腐殖质层也属于生物垒，在有些地方，由于生物累积结果，腐殖质层中累积了成矿元素。将不同元素累积于其机体中的微生物群是特殊的生物垒（硫细菌、铁细菌等），在扩散晕的形成中，生物垒起重要作用。因此，在地球化学探矿时，有必要考虑扩散晕的形成规律。

许多工业上有用矿床——泥炭、煤，可能还有某些金属矿

的形成，同生物垒有关。最后，应该指出，在地壳内元素迁移的整个过程中，生物垒起着重大作用，原子因之而分选。在土壤肥力形成与生物进化中，生物垒也起重大作用。

地球化学垒的地质类型。同一地球化学垒可以形成于不同地质条件。硫化氢还原垒在盐土型土壤石油-气矿破碎地段（水-石油接触处），或在层状氧化带尖减处以及持水层植物残体腐解的局部地段均可以发生。当然，所有这些过程不完全是一样的，而是彼此相区别。但是某些重要的地球化学特点——硫化氢还原环境，亲硫元素及其伴生物的沉淀则是共同的。

不难证明，地球化学垒的其他类型也存在于不同地质条件中，所有这些使有可能说明地球化学垒的地质类型。研究地球化学垒的地质类型具有重要的科学与实际意义，因为能够更好地与更完全地理解自然过程，并广泛地利用类似的方法。研究土壤中的地球化学垒可以更好地理解发生在持水层中的现象。研究深变质矿床可能揭示成土与风化作用中新的方面。所以在一个自然体中廓清的问题完全可能在另一个自然体中发展。因此，在不同自然体中地球化学垒形式的比较研究是科学研究的有力手段。

地球化学垒的重叠。地球化学垒的类型一个个地单独进行研究。可以明确地说明每一个类型的特殊性。但是在具体条件下，表生带在同一个地段经常发育着几个彼此叠置的地球化学垒。例如，在深层碳酸水出露地方的热力垒与含氧垒重复，因为在这里不只沉淀$CaCO_3$(热力垒)，而且氢氧化铁也由潜育水中沉淀下来。在土壤腐殖质层中生物垒与吸附垒相重叠。

Г. В. Добровольский 写道："滨泛滥平原阶地似乎是一个防止物质由滨河床区向河床淋洗以及将这些物质累积于滨阶地沼泽土壤中的垒(Добровольский, 1957, 75 页)。Fe、Ca、Mn、P、N 等元素的化合物均在此累积。这与 CO_2、O_2的含

量明显改变及 pH、Eh 值的变化有关系。

所有这些可以说是综合地球化学垒。我们建议把这种垒以复合名称命名。例如，生物吸附垒、氧化热力垒等等。

在胶结作用时的元素后生浓集

后生作用经常引起透水岩石为溶于地下水中的物质所胶结。石灰质、石膏质、铜质等沙岩就是这样形成的。这种过程对于形成铀、铜、钒、硫，可能还有其他元素的矿床具有重大作用。

我们将研究透水岩石胶结过程中元素后生浓集所特有的量的关系。对此，我们可以想象，在透水层中（图 57）具有某种地球化学垒（例如还原垒），该垒可决定部分可溶物质的沉淀。沉淀结果就形成了大块（被胶结的）岩石透镜体——X 元素的矿体。我们假定，进入沉淀垒的水的总矿化度等于 a_1 克/升，其中部分物质保留在沉淀垒内，向垒下迁移的物质为 a_2 克，因此，每升水沉淀于垒内的物质为 a_1-a_2[1] 克。

我们研究了相应元素 X 的迁移作用，在滞水层上部，含有 m_1 克/升物质，垒下*为 m_2，并且 m_2 大大少于 m_1（亦即溶于水中的 X 元素的大部分皆在垒段内沉淀并转化成固相-胶结物）。我们进一步假定，被胶结的岩体计为 M 克，在 t 时间内有 Q 升水通过地球化学垒，那么由水中沉淀的 X 元素的总量计为 $(m_1-m_2)Q$。

由于部分可溶物质沉淀而形成的胶结物的重量为$(a_1-$

1) 由此不应得出这样的结论：垒下水的矿化度即为 a_2 克/升。例如由于土内蒸发，部分物质的溶解等，垒下水的矿化度要大得多。我们简单地承认，在垒上沉淀 a_1-a_2 克的物质。

* “滞水层上部”和“垒下”不是指沿垂直方向的上下，而是指水流方向的“上游”和“下游”——译者。

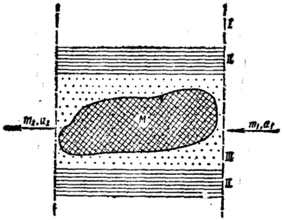


图 57　元素在地球化学垒地段的后生浓集图式

I——持水层；II——隔水岩石；III——地球化学垒

$a_2)Q$。矿体的总重量则等于 $M+(a_1-a_2)Q$，结果在胶结层中 X 元素的含量 n_x 就等于：

$$n_x=\frac{(m_1-m_2)Q\cdot 100}{M+(a_1-a_2)Q} \tag{1}$$

显然，$Q(a_1-a_2)$的值不可能大于孔隙充满时的胶结体重量，也就是说，在一般情况下计为 KM。K 是与岩石孔隙度和胶结物比重相关的系数。其值经常小于 100，一般为 20—50（如果认为持水层孔隙度为 30—40%，胶结物比重较岩石比重高些），换言之，我们可以写成：

$$Q_{max}(a_1-a_2)=KM \text{ 或 } Q_{max}=\frac{KM}{a_1-a_2} \tag{2}$$

把公式（2）之值代入公式（1），并作相应改变，则得到下列公式：

$$n_x=K\frac{m_1-m_2}{a_1-a_2} \tag{3}$$

因此，化学元素在透水岩石中的后生浓集作用与地球化学垒两侧元素在水中的浓度差(m_1-m_2)成正比，而与垒内由水中沉淀的物质总量(a_1-a_2)成反比。上式的建立未考虑交

代置换现象。

在很多情况下，m_2值——垒下X元素的浓度比 m_1 少很多倍，也就是说，可以认为当胶结物形成时，实际上全部 X 元素均沉淀下来，因此，在公式中可忽略 m_2 值（$m_2 \ll m_1$），从而得到一个简单的公式：

$$n_x = K \frac{m_1}{a_1 - a_2} \tag{4}$$

分析这一公式，我们可以确定，元素在进入地球化学垒的水中的含量越高，则该元素的后生浓集作用越大。因此，渗透水中成矿元素含量提高（与环境浓度比较）是透水岩石中后生矿床形成的重要条件之一。另一方面，其余的元素从水中沉淀应当是最小的，亦即低矿化"不饱和"水对成矿作用最有利，除成矿元素外，只有很少的物质，从这种水中沉淀于地球化学垒。

公式（4）对分析后生成矿与成岩过程都是有用的。

我们所研究的沙岩中含有的铜就是这样，假若渗透水的矿化度为0.5克/升，含铜量为5×10^{-5}克/升(m_1)，并且在地球化学垒内水将失去一半可溶物质（$a_2=0.25$），把相应值代入公式（4），得到：

$$n_{Cu} = K \frac{m_{Cu}}{a_1 - a_2};$$

$$n_{Cu} = 40 \times \frac{5 \times 100^{-5}}{0.5 - 0.25} = 0.008\%$$

因此，在这种情况下，铜在沙岩中的含量计为0.008%，换言之，类似过程不能形成铜矿。

在渗透水中应含有多少铜，才能得到1%的铜矿呢？根据公式可以进行计算：

$$m_{Cu} = \frac{n_{Cu}(a_1 - a_2)}{K} = \frac{1 \times 0.25}{40} = 6.2 \times 10^{-3}\text{克/升}$$

在天然水中很少有如此高的含量，因此，为形成铜矿有必要减少(a_1-a_2)值，也就是说，有必要在地球化学垒上只沉淀少量的可溶物质。我们假定，$a_1=0.5$克/升，而$a_2=0.45$克/升，因之，通过垒的每升水仅沉淀0.05克，把a_1、a_2值代入公式，即为：

$$m_{Cu}=\frac{n_{Cu}(a_1-a_2)}{K}=\frac{1\times(0.5-0.45)}{40}=1.2\times10^{-3}\text{克/升}$$

得出的渗透水中的含铜量大大超过了矿床以外天然水中已指定的浓度。

因之，对形成铜沙岩类型的渗滤铜矿，一方面，水必须富含铜，另一方面，这种水是轻度矿化的，其他元素自水中的沉淀几乎不会发生。如果在地球化学垒上仅（由其总量0.5克中）沉淀0.01克可溶物质，那么，在这种情况下，可能由含2.5×10^{-4}克/升铜的水中形成百分之一的矿。

$$m_{Cu}=\frac{n_{Cu}(a_1-a_2)}{K}=\frac{1\times0.01}{40}=2.5\times10^{-4}\text{克/升}$$

因此，公式（4）可用来解决相反的任务，即根据元素在后生矿床中的含量确定其在渗滤水中的含量。

我们用事例来研究这一问题，当渗滤水为重碳酸钙质，总矿化度为1克/升（一般硬水程度），$Ca+CO_3$含量（有条件地估计）为0.4克/升时，沙岩中含多少$CaCO_3$。我们假定，除$CaCO_3$外，其他物质很少从水中沉淀出来，因此，a_2为0.55克/升，那么，就有如下$CaCO_3$量：

$$n_{CaCO_3}=K\frac{m_{CaCO_3}}{a_1-a_2}=40\times\frac{0.4}{0.45}=35.2\%$$

也就是说沙岩中的$CaCO_3$含量计有35.2%[1]。

1） 上面推论与公式都是有条件的，因为所指的是没有交代过程、空隙全部胶结的理想情况。实际上矿体总是松质砂岩，是以交代置换进行成矿作用的。因此，当利用类似计算以及将已得资料移植到自然现象上去时，必须小心谨慎。

第十四章　后生过程在地质历史中的发展

在地质历史进程中，元素迁移因素的改变对后生过程发展有很大影响。生物的出现与发展具有特别重大的意义。前寒武纪大陆的特点是生物比较少，因此，在前寒武纪所进行的过程中，有机物质所起的作用比现代要小得多。

如果说在地质历史进程中生物物质累积的总趋势是明显的话，那么在个别地质时期中则有很大变动。例如，在上三叠纪与下侏罗纪，苏联大部分地区是以湿润气候为主，发展了繁茂的植被，生物物质比前几个时代要多得多。而同以后的时代比较（例如中亚细亚与哈萨克斯坦的上侏罗纪），下侏罗纪生物物质的数量也急骤增加。因为在上侏罗纪，很多地区气候变干燥。我国很多地区在上三叠纪—下侏罗纪是强烈发展非碳酸盐潜育化的时期。可以设想，在个别时期古生物比现代多，当时大陆高亢，干旱气候广泛，山脉很多，冰川也占有很大面积。

在地质历史进程中，死有机质的累积大概具有同样的重要性。随着时间的进展，岩石中便保存了大量的新鲜泥炭、煤、沥青、石油以及分散的碳。后者的数量占岩石的千分之几，但其总体积则比可燃性矿床的储量多 4 倍以上。所有这些有机质便是微生物的能源，微生物从地下水中吸收氧气，并使水富含碳酸，这就是发育还原环境与相应后生作用类型。

因此，随着光合作用的发展，有机质——太阳能的浓集者便保存在地壳之中。这就引起了分解这些物质的大量微生物的繁殖，使水富含 CO_2、H_2S、CH_4 等化合物。结果便加强了

地下水的地球化学活动。

在大气圈中，累积氧并由其中消除 CO_2 是生物活动的结果。在植物生存的期间实际上是向大气圈释放二氧化碳气。这不能不在后生过程中表现出来。

在亿万年内，在地球上的个别化学元素的含量发生了改变，克拉克值也改变了(Сауков,1958)。由于放射性的裂变结果，钾与铀的含量减少，而铅、氩、锶等元素量则增加。显然，元素含量的类似改变可能影响到该元素在后生过程中的作用。

很有可能在过去的地质时代存在着我们现在还不知道的过程。特别是在前寒武纪与古生代。研究古生代与比较古老岩石中的后生变化需要小心地利用现实原则。特别可能的是，天然水的 Eh 值与现在有区别。例如下太古界的特点是，当时地球上没有生命，大气圈是处于缺氧的还原状态。

结果 Cr、Se、V、U 与其他元素的性状规律是另一种样子，如果在过去可以看到现代低得多的 Eh 值的话，那么对硒、钒、铬与铀的迁移条件是不太有利的。这些元素当时不能形成氧化物；铬与钒是三价的，与 Fe^{3+} 相似，亦即活性较小。硒以 Se^{2-} 形态存在，包括于不溶于水的硒化物中，铀呈 U^{4+} 形态。

现在，这些元素在某些情况下便由此决定了形成可溶性氧化物，这些元素呈 CrO_4^{2-}、SeO_3^{2-}、SeO_4^{2-}、$[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$、$(VO_4)^{3-}$ 等形态具有高度迁移能力(Перельман,1963)。

与此相反，如果在过去时代形成了比现代高的 Eh 条件(例如在1伏左右)，那么，上述元素族的迁移强度就高些，而在现在很少活动的地质条件下，这些元素也可能迁移(深层地下水、沼泽等)。

除后生过程不可逆的前进发展以外，后生过程的另一特点是它的旋进性，这种旋进性与造山作用时期重复出现，与气

候的干湿交替等等现象相联系。

在造山时期，地下水的活动加强，水的活动交换带厚度增加，含氧层的界限向下，还原过程的作用减弱，而氧化过程则增加。

由于硫化物矿脉出露地表，硫酸过程具有很大意义。干旱气候广泛分布也决定了对于碳酸钙-钙与氯化物-硫酸盐过程有很大作用，在后生过程中生物作用则变弱。

在构造情况脆弱地区，含氧水沿透水岩石向深处渗透，促进了在氧化带尖灭地区或油-气矿床破坏地段还原垒的发生。这就引起了铀与其他元素的浓集。

由于伴有造山作用的猛烈火山爆发，便有大量碳酸气以及某些量的氟、氯、硫与其他非金属元素进入大气圈，并通过大气圈进入水圈。大气圈中碳酸气含量的增加应当加强了植被的发展，也加强了成煤作用与酸性潜育作用的发展。

因此，按照后生过程出现的条件来说，加里东、华力西、阿尔卑斯造山作用时期有很多共同性，虽然并不是非常相似的，这就使我们把它叫后生过程的旋进性，而不叫做严格的循环性（完全可逆性）。

与此相反，平静的构造状况的特点是湿润气候分布广，水分交换带厚度减少，同氧化过程比较，还原过程的作用加强以及氧的界限上升。

地球上的同一地区，一般说都不止一次地经历过大陆状况，在一个大陆时期可能改变气候与构造条件。结果在一定类型的后生剖面上（非碳酸盐潜育化、碳酸盐潜育化等）进一步可能叠置于完全另一个类型的过程之上（氯化物硫酸盐等）。

因为，在后生剖面中，经常能确定非共生型过程的特点。所以在中亚细亚下古生代页岩中常常出现与古的（可能是三

叠-侏罗纪或下白垩纪）深变质作用联系的酸性潜育作用。在同一层的某些地方则观察到有强烈的石膏化和可溶性氯化物与硫酸盐的盐渍化。这种痕迹远比在另一种情况下（干旱气候）进行的氯化物-硫酸盐渍化晚得多（上白垩纪、新生代）。

因此，在后生剖面中存在的高岭石、氢氧化铁（酸性潜育）、石膏、硫酸钠、岩盐（氯化物-硫酸盐过程）就是不同后生过程叠置的结果。有理由推想，类似叠置现象有十分广泛的分布。这些现象在这种地区表现特别明显。即铁、铝、锰与硅强度迁移的湿润气候被伴有盐类迁移的干旱气候所代替的地区。在中亚细亚许多地区能观察到白垩纪铁质化沙岩的盐渍化，这就是两个不同后生过程叠置的事例。

Л. Б. Рухин (1956) 认为在后生作用发展中构造运动起很大作用，他引进了后生作用进化与退化的概念。

进化后生作用是在构造下陷时发展的。这时，岩石陷入比较高温与高压条件下。同时硅酸开始置换碳酸，从而发展了硅化与石英化作用。根据Л. Б. Рухин的材料，在费尔干白垩岩中与进化后生作用有联系的，除石英化外尚有白云石化与硬石膏化的现象。

退化后生作用是在构造上升时发展，这时岩石进入低温低压条件下。根据同一作者的材料，费尔干白垩岩中方解石化，脱白云石化与硬石膏的水化均属于退化后生作用。

结　论

迁移的统一性

在每个化学元素的历史中，既出现生物迁移阶段，也出现物理-化学迁移阶段和机械迁移阶段。所有这些迁移类型彼此密切相关并相互制约。然而，对于不同的元素，各个过程的作用是不一样的。

在某一类元素的历史中，生物作用的过程起了特别巨大的作用(钾、磷)，而在另一类元素的历史中，物理-化学过程起主要作用(钠、氯)，在第三类元素的历史中，则机械移动起主要作用(锡、铂、钨等)。

在表生带的不同状况中，各个过程的作用也是不同的。例如，铁在荒漠里主要以机械方式迁移，而在冰沼和泰加沼泽里则以可溶状态移动。但是大多数元素既为活有机体所吸收，又能形成可溶性化合物，也以机械方式迁移。因此，仅仅根据一种迁移规律而忽略其它迁移类型来解释表生带活泼迁移物历史的所有尝试都是方法论上的错误。只有对于惰性元素来说，机械迁移才具主导意义。

后生过程的地球化学类型和表生带的自然体

前面已经指出，表生带的特点是具有为数不多的基本后生过程类型(硫酸、潜育等等)，同一过程发育于不同的自然体中(土壤、风化壳、残积物、冲积物和含水层之中)。换言之，同

一种后生作用的地球化学类型见于不同的地质条件下。

上述情况引出一个"模型问题"。我们设想：在土壤中的某些过程可视为风化壳和深变质亚带中物质富集和大量移动的特殊模型。例如，土壤的碱化层在一定程度上可视为苏打深变质作用的模型。因此，必须把土壤过程作为成矿作用的模型来研究。并寻求已知矿床形成过程的模型。

由于土壤容易进行研究，也由于土壤过程有现代性特点，使得土壤成为研究各种地质现象的宝贵对象。但对这一方面的土壤形成作用尚未引起人们的重视，此项研究有揭示理论研究的新的可能性。

表生带自然体的地球化学分类

前述后生过程的分类原则可用于土壤、风化壳、大陆沉积物及含水层的地球化学分类。当然应该考虑到，不是所有过程对于表生带的各个自然体都是有其代表性的。

作者建议，根据活跃成分和有关标型元素概念的原则来进行风化壳的地球化学分类(Перельман, 1957,1962)。包括在风化壳组成中的最易移动的化学元素和迁移到风化壳中的水的化学组成是风化壳(残积)地球化学类型划分的基础。在这个分类中，第一次分出了具有还原特征的酸性潜育和碳酸盐潜育风化壳。

风化壳的基本地球化学类型

(划分原则同表27；括号内是标型元素、标型阴离子、标型化合物)

Ⅰ. 氧化系列

1. 硫酸风化壳(H^{+}, SO_4^{2-}):

a. 硫化物矿床氧化带;

б. 硫化铁(黄铁矿)质页岩和粘土的风化壳。

2. 酸性风化壳(H^{+}):

a. 中度淋溶;

б. 强度淋溶;

в. 石英质的。

3. 碳酸盐风化壳(Ca^{2+}):

a. 以石膏为主的;

б. 以 $CaCO_3$ 为主的;

в. 不含 $CaCO_3$, 但在吸收复合体中含有 Ca 和 Mg 的。

4. 盐渍风化壳(Na^{+}, Cl^{-}, SO_4^{2-})。

Ⅱ. 还原(潜育)系列

5. 酸性潜育风化壳(H^{+}, Fe^{2+})。

6. 碳酸盐潜育风化壳(Ca^{2+}, Fe^{2+})。

类似的方法应用于大陆沉积物的地球化学分类。在地球化学方面,某些大陆沉积物极接近于该地区的残积物,而另一些大陆沉积物则明显区别于该地区的残积物。如坡积、洪积物,在许多情况下可归属于残积物类型(酸性的和碳酸盐的等)。相反,河、湖冲积物在多数情况下都明显区别于与它邻近的风化壳。

因此,区分出在地球化学方面与风化壳类似的大陆沉积的显域型和与风化壳明显有别的隐域型是合宜的。下面,列举大陆沉积物的地球化学类型的分类。正如所看到的,其中

分出了新的"还原硫化氢"系列。这类过程是在富含硫酸盐的盐湖淤泥和盐土中进行的。

大陆沉积物的基本地球化学类型

Ⅰ. 氧化系列

1. 酸性沉积物(H^+)。
2. 碳酸盐沉积物(Ca^{2+})。
3. 氯化物-硫酸盐沉积物(Na^+, Cl^-, SO_4^{2-})。

Ⅱ. 还原潜育系列

4. 无碳酸盐潜育沉积物(H^+, Fe^{2+})。
5. 碳酸盐潜育沉积物(Ca^{2+}, Fe^{2+})。
6. 氯化物-硫酸盐沉积物(Na^+, Cl^-, SO_4^{2-})。

Ⅲ. 还原硫化氢系列

7. 盐渍-硫化物沉积物(Na^+, Cl^-, SO_4^{2-}, H_2S)。

土壤和含水层的地球化学分类尚未制订，这是今后研究的任务。

后生过程的特征

必须分出指示该过程发展的"肯定"特征和排除该过程出现的"否定"特征(表 32)。

还原环境的地球化学类型

关于地球化学状况的两个基本类型——氧化状态和还原

表 32 后生过程的特征

	氧	化		的		
	硫酸的	酸性的	中性碳酸盐的	氯化物-硫酸盐的	石膏的	苏打的
岩体和土壤中的变化；后生矿物	形成“铁帽”，色漂白，积聚 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 的硫酸盐（明矾、黄钾铁矾等），硫酸锌、硫酸铜、硫酸铅等，局部地方积聚铁、铝、锌、铜、铅等金属的磷酸盐、砷酸盐、碳酸盐和硅酸盐	形成粘土矿物（水化云母、高岭埃洛石、蒙脱石等），蛋白石、玉髓。聚积氢氧化铁、局部地方有氢氧化铝。土壤中有灰化，不存在碳酸钙和碳酸镁	喀斯特溶洞。砂岩中有方解石胶结物，次生方解石脉。石灰岩上形成红色粘土	盐喀斯特，岩体中盐渍化和石膏化层。石膏、岩盐、芒硝及其它可溶性矿物、脱白云作用	喀斯特石膏化。石膏、天青石	岩体硅化，石英和硅酸盐颗粒腐蚀。石棉与硅孔雀石类型合成的铝硅酸盐。岩体钠长石化。腐殖质部分富集和迁移。铀、钒、钼、铜等金属富集和迁移。方解石的假晶石膏
排除该后生过程发展的特征（没有考虑随后加进过程的可能性）	新鲜岩体中不存在硫化物或元素硫，不存在硫酸盐和重金属的其他盐类	碳酸盐的存在	岩体中不存在碳酸盐腐殖质部分和铁，铝剧烈迁移			岩体含石膏，铁强烈重新分布（潜育等）

续表 32

	无硫化氢还原（潜育）的					硫化氢还原的	
	无碳酸盐潜育的	碳酸盐潜育的	盐渍潜育的	石膏潜育的	苏打潜育的	盐渍-硫化物的	苏打硫化物的
岩体和土壤中的变化；后生矿物	岩体和土壤潜育；灰蓝色，白色，赭-灰蓝色。有铁迁移痕迹。次生矿物：蓝铁矿、菱铁矿、硅酸铁。较粗岩体(砂岩、砾岩)的铁质化。地质段面中灰蓝色砂岩砾石和红色粘土和粉砂，岩相交替。和砂岩砾石相接触处粘土、粉砂呈杂色（红、灰蓝）	岩体和土壤潜育：灰蓝白色，绿色，赭-灰蓝色。在地质段面中灰蓝色砂岩，砾石和红粘土，粉砂交替，岩体含碳酸盐。黑色氢氧化锰	岩体和土壤潜育，结合有石膏和易溶性盐	岩体和土壤潜育，结合有石膏	岩体和土壤潜育，有苏打过程的特征	积聚石膏和易溶性盐，形成后生硫化物（水陨硫铁等）。硫化物、土壤黑色岩体中有黑色斑点	由于有机质的氧化而使色变白。黄铁矿。硫化氢。硅化
排除该后生发展的特征（没有考虑随后加进过程的可能性）	岩体颜色均一，或棕色，含碳酸盐	岩体颜色均一或棕色，不含碳酸盐	黄铁矿、水陨硫铁、数量很多		黄铁矿、水陨硫铁数量很多；含石膏	岩体呈均一的红色或棕色，没有硫化物，有潜育痕迹	岩体呈均一的红色或棕色，没有硫酸盐，有潜育痕迹，含石膏

状态的概念，在地球化学中已牢固确立[1]。为了评价还原环境的程度，Eh 值[2]具有特殊重要的作用。然而，如上面(第十一章)曾指出的：在还原状况的范围内，地球化学的差异主要不是和 Eh 值有关，而是和硫化氢及其衍生物(HS^-、S^{2-})的存在与否有关。

Eh 和 pH 值相同，但由于 H_2S 含量的差异，地球化学条件可能明显不同。这以铁为例看得特别清楚。在强还原环境条件下，铁有可能强烈移动(如果不存在 H_2S)，也可能实际上不移动(如果在水中有 HS^-和 S^{2-}离子)。对于大部分亲铜元素即能形成硫化物矿的金属元素也具有这种类似的关系。

这些看法以及前面章节列举的资料说明：在还原环境的范围内，对于状态的分类有主要意义的不是 Eh 值，而是硫化氢的存在与否。换言之，在还原环境的范围内，根据硫化氢的含量应分成两个基本状态：

1．潜育环境(无硫化氢还原态)；

2．硫化氢还原环境。

然后可按 Eh 值进一步划分为"弱潜育"、"中潜育"、"强潜育"等等。

"潜育环境"有不同的名称。在土壤学(泥炭-潜育和其他土壤)、岩石学(菱铁矿相)和水文地质学中(自流盆地的"铁质水")早已分出来了。我们的研究查明：后生潜育在沉积岩中

---

1) 表生带氧化-还原条件的研究常常在地球化学、金属矿床学说、水文地质学、岩石学中受到很大重视。值得提起的是：Л. В. Пустовалов、В. В. Щербина、А. Е. Ферсман 等人较早期的工作，以及后来 А. В. Щербаков、А. И. Германов、Гаррелс、Краусколф、Баас Бекинг 等人的著作。

2) 在 В. И. Попов 等人的著作中(1963)，根据环境的 Eh 值划分为氧化态、弱还原态、还原态和强还原态。我们发现在 Н. М. Страхов、Г. И. Теодорович、А. В. Щербаков 等人的著作中也是原则上相同的处理方法。

有广泛的发展。这里，我们要强调指出：所有这些都是同一地球化学过程的表现，它应该获得统一的名称——**潜育过程**。

至今，关于“潜育环境”的概念，仍未深入地质学者的工作思想中。当研究有关现象时，往往把注意力放在从地球化学观点看是次要的方面，而没有把潜育作用看作地球化学环境的特殊类型。在分类时，就把统一的过程列入了不同的类别。

我们分出“潜育环境”作为基本的地球化学状态之一，并强调它的广泛分布和在元素迁移中的巨大作用。

天然水的地球化学分类

在拟定天然水的地球化学分类时，明显看出有两种趋势：一些作者提出以水的阴离子组成作为分类的基础(O. A. Алекин、C. A. Щукарев、Ч. Пальмер、B. A. Сулин 等)；而另一些作者则主张以水的气态成分作为分类基础(B. И. Вернадский、A. M. Овчинников 等)。

A. M. Овчинников 根据潜水中溶解气体的含量划分出三种状态：

1. 氧化态(氮、氧、碳酸气等)。
2. 还原态(甲烷、硫化氢、碳酸气等，缺氧)。
3. 变质态(碳酸气)。

只有前面两类状态属于表生带。考虑到存在两种还原环境的基本类型(见前)，我们建议把 A. M. Овчинников 定的还原状态再分成两类——潜育的和硫化氢的。

上面我们曾竭力论证了气体(空气迁移物)比离子(水迁移物)具有更高的分类意义(见第九章)。因此，我们认为利用水中的气体成分作为天然水的地球化学分类的基础是比较正确的。

和本书中发展的原理相一致，我们建议把表生带的全部天然水划分为三种基本类型：

1．氧化水。含有自由氧或其他强氧化剂——$Fe_2(SO_4)_3$等，大部分地表水，包括全部河水和几乎全部海洋水都属于这一类型。水分交替活跃带的部分地下水，其中包括许多壤中水也属于这一类。

2．潜育水。不含或几乎不含自由氧或硫化氢，能还原Fe^{3+}成Fe^{2+}。许多潜水和层间水以及湿润气候区的沼泽水都属于这一类。气体中含有二氧化碳，还常常有沼气及其他碳氢化合物。水分交换活跃带和滞流带的许多水分，其中包括那些在其它分类中和第一类归併在一起的水分也被列入此类。根据 O. A. Алекин 等人的分类，这类水分常被定为重碳酸盐水。

3．硫化氢水。含有H_2S及H_2S的衍生物——HS^-、S^{2-}。这类水分对于铁和铜等元素的迁移是不利的。按矿化度，它可能和第一、二两类水分一样，其中既具有重碳酸盐类的，也具有硫酸盐类的。这类水分虽然在水分交换活跃带也能遇到，但主要是对水分交换滞流带有代表性。

因而我们认为：潜育环境比之水的矿化类型和矿化度，具有更大的地球化学意义。因此，凡不含有O_2和H_2S的重碳酸盐水、硫酸盐水、氯化物水都可归併为潜育水一类。在每个类型的范围内，可以根据矿化度及阴离子组成进一步划分，这样，在潜育水的类型中可划分出淡潜育水、含盐潜育水和脱盐潜育水数级。

氧化水和硫化氢水也可分出类似的数级。在每个级的范围内，可根据如水文化学所采用的阴离子的比例，再进一步划分。

对于许多天然水来说，可溶性腐殖质类型的有机质（富里

酸等)是其重要的组成分。这种物质的含量可能是相当大的。泰加、冰沼湿润热带的许多河水("黑色"热带河流亚马逊河)和潜水就是如此。

可溶性有机质的地球化学意义特别巨大。许多金属(埃洛石 хелат 等)可能和它一起迁移。因为有机质的含量在普通水化学分类中未予考虑,所以它的分类意义尚未确定。

具有相同的矿化度和离子组成,但有机质含量不等的水分,这是不同的地球化学体。在许多情况下可溶性有机质的分类意义,要比离子组成的意义来得大。因此,我们认为,天然水的地球化学分类一定要考虑天然水中可溶性的有机质含量。制订这样一个分类是地球化学的紧迫任务之一。

潜水的水化学垂直带性

如同所有巨大的理论概括一样,Н. К. Игнатович 和其他水文地质学者所制订的地下水垂直带性学说,对于许多科学部门,甚至远离水文地质学的学科(如岩石学——见 Л. Б. Рухин 的著作)都产生了影响。

这个学说对于地球化学有直接的关系。这样一些问题,如铀、铜及其它金属的后成外生矿床的形成,低温水热矿床的发生等等,大概都与水化学垂直带性有关。因此,分带的地球化学原理具有巨大意义。这些原理在很大程度上展示了解决其他问题的途径。

不难证实,当划分水化学垂直带时,在 А. И. Германов 和其他作者的著作中赋予水的总矿化度和离子组成以主要意义(见第八章)。诚然,在许多著作中强调了环境的氧化-还原条件的作用,但这些条件本身并没有被利用或没有被充分利用来作为划分垂直带的基础。

上面已经指出：氧化还原条件有主要的地球化学意义，它们决定了地下水的地球化学面貌。因而这些条件应该作为划分水化学垂直带的基础。同时我们赞成这样的观念：由于区域的地质构造不同，存在着不同类型的垂直带谱（Германов 等，1959）。至少可分出二类极为明显不同的垂直带谱。

第一类水化学垂直带性，以有潜育水发展为标记。这一类型接近于 А. И. Германов 等人划分出的在地层中无“有机质反应剂”的带性，然而我们认为，在确定类型时，不能根据岩体的组成(其中存在或缺乏有机质)，而必须以水分本身的组成作为依据。

有机质可能存在于岩体中，但环境中低含量的硫化物不会导致 H_2S 的出现。例如，北方的沼泽水形成在富有“反应剂有机质”的岩体中，但那里只形成潜育环境而不形成硫化氢环境。在第一类垂直地带性的最上层可能被称为氧水带。这个“氧水带”具有不大移动的铁（硫化物氧化的某些情况除外)，活跃的水分交换(按 Н. К. Игнатович)，含水层岩石是黄、棕、红色，水的矿化度不高。

下面分布着冷潜育水带，不含自由氧(或含量很低)，水中出现 Fe^{2+} 和 Mn^{2+}。在混杂的围岩中发展潜育，主要是水分交换滞流带的弱矿化水。此带往下过渡到温潜育水带，含有 CO_2、Fe^{2+} 及其它金属。

上面列举的三分法仅仅是一般图式。在自然界可能有这种情况：缺上层氧化带，从表面就直接开始了潜育水(如在北方沼泽地区)。

自然，每一个带可以再划分为亚带。如第一带就可分出下部的具有移动性锰的弱氧化亚带(见第十章)。冷潜育水带可以按潜育程度再划分（弱潜育、强潜育）。底下的温水带的划分更为概略(既按温度分，也按化学组成分)。

应该提到，Н. К. Игнатович的垂直地带性图式基本上属于地台和自流井区[1]。相反，上面列举的水化学地带性类型则对于褶皱区的水文地质地块（гидрогеологический массив)是很有代表性的。在褶皱区有裂缝的火成岩和变质岩的广泛存在有利于较弱矿化潜水的形成（岩体不含盐和有机质等)。可以理解，在褶皱区不排除第二类垂直地带性的分布，正如第一类垂直带谱可出现在地台区一样。

这样，水可能是弱矿化的、淡的，属于第一带(根据 Н. К. Игнатович、А. И. Германов等)，而且，在地球化学方面的明显差别毕竟会对岩石发生不同的影响。

第二类水化学垂直地带性，对于硫化氢水的中部地带有代表性。这里，上带的标记是：活跃的水文交换、有氧、主要为弱矿化水。往下，可能为潜育水带所取代。然而，此带常常很薄，甚至不存在。其下分布硫化氢水带，水中含有H_2S及其衍生物，出现硫化氢还原环境。在这个带的上限发生地球化学垒，沉淀硫化物、铀等(见第十二章)。这个带水分交换阻滞，水的矿化度较高。

往下H_2S含量减少，水分高度矿化，滞流不动，常常无硫酸盐。这仍然是潜育状态(无H_2S强还原态)，由此，可将该带命名为潜育脱盐带或强矿化潜育水的下带。如已经指出的，第二类垂直地带性类型对于含有有机质反应剂的岩石，包括石油矿区，是有代表性的。但这类地带性也可以发生在缺有机质的岩石中，如果含水层中进入外来的硫化氢及HS^-、S^{2-}离子的话。

---

1) Ф. А. Макаренко的近期著作指出：在岩石褶皱区，水分交换活跃带有很大的厚度，这可能划分为两类亚带：局部水流和区域水流。П. М. Капланян (1962) 在亚明尼亚，利用这种划分来拟订水化学探矿方法，并指出，只有局部水流才能在水化学探矿时加以利用。

上面指出的两类垂直地带谱，无疑，并没有概括全部的变化。在这方面尚待今后大力研究。

古水文地质问题[1]

研究岩石的后生变化可恢复过去地质时期的地下水化学特性。应该注意，过去的含水层在岩石中留下线带状的含有某些后生形成物的痕跡。研究这些后生形成物，可恢复在该层中移动的层间水的化学特点。

例如：知道了铁锰沉淀和移动的条件，就能以一定的正确程度恢复在其中迁移了或沉淀了这些元素的水分的物理-化学条件。

分析从水中吸附的铜、镍、钴、铅、锌等一系列金属元素的氢氧化锰是特别有益的。测定氢氧化锰胶膜的金属含量可以获得在古代水中关于这些元素分布的概念。表33列举了岩石中各种后生作用的水化学的解释。最好与水文地质的其它方法一起进行综合研究，因为后生变化的分析不能确定过程的年代。

表生过程和水热过程

表生过程和水热过程的研究，彼此结合较差。无疑，有关水的起源即岩浆水和渗流水的起源根本不同的观念助长了这种情况。

1) 古水文地质学近年来引起研究者的极大注意。为了阐明过去地质年代的水文变化和使水化学性质的再现，应用了各种方法。A. M. Овчинников、C. A. Щагоянец、A. B. Щербаков、Г. B. Богомолов、Б. Ф. Маврицкий、A. A. Карцев 等人的工作就是如此。

表 33　基于岩体中后生变化的研究的古水文地质的复原

后生过程	硫酸的	酸性的	中性碳酸盐的	氯化物-硫酸盐的	苏打的	无碳酸盐潜育的	碳酸盐潜育的	盐渍-硫化物的	苏打硫化氢的
水的化学组成	强酸性，pH低于3，有游离硫酸，阴离子中的 SO_4^{2-} 为主，而 Cl^- 含量少。局部地方，铜、锌、铅和其他金属含量高	弱矿化(少于0.5克/升)，碳酸氢钙或二氧化硅级；弱酸性(pH 4-7)	硬质碳酸氢钙，弱碱性或中性	强矿化，氯化物-硫酸盐(有时脱盐)	碱性苏打	弱矿化，弱酸性缺氧，碳酸氢钙级；有 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 含量增高的特征	弱矿化，硬质，缺氧，碳酸氢钙级，铁、锰含量增高	矿化，缺氧，氯化物-硫酸盐(有时脱盐)，有硫化氢	碱性苏打有硫化氢
地质历史中的实例	乌拉尔氧化带的老第三纪水，中亚黄铁矿页岩Pz的三叠纪和侏罗纪的水	乌拉尔、哈萨克斯坦和中亚的三叠纪和下侏罗纪的底土水和风化壳水	各种时期的石灰岩水	盐渍岩体和盐矿的水	苏联各个地区红色砂岩中的层间水(?)	中亚红色岩体中的间层水；中亚和哈萨克斯坦的上三叠纪沼泽的底土水	各种时期的红色古含水层的水(中亚、哈萨克斯坦、沿乌拉尔区，顿巴斯)	中亚某些冲积平原的底土水	某些毁坏了的石油矿区的水

摆脱发生学观念，上述过程既有不同的特点，也有被水溶液中元素行为规律的共同性所决定的共同特点。因此，利用研究水热过程获得的科学原理用之于分析表生迁移作用，我们认为是极有前途的。Д. С. Коржинский 根据交代作用研究矿脉附近的变化和水热溶液中金属转移的工作即属于此。

这个方面还必须专门研究。基于表生迁移概念和方法来分析水热作用也是很有前途的。在此议论的不是水热矿床的表生的发生[1]，而是在研究水热过程中利用表生地球化学的方法和思想。

水热溶液的深层起源决定了其中还原环境占优势。和表生作用带一样，其还原环境可划分为两种基本类型：

1. 潜育环境(无 H_2S 还原)；

2. H_2S 还原环境。

我们强调这种情况，并认为正是 H_2S 的含量决定了水热溶液(在一定温度范围内)的主要地球化学差异。

热潜育水在地壳中，特别在发育火成岩和其他缺有机质的岩石地区的褶皱带，分布很广。这种水常富亲铜元素。

热潜育水的组成随着围岩的温度(和分布深度)而不同。温度又和岩浆(？)及其它因子有关。在化学方面，它主要是

1) 水热溶液和水热矿的起源近年来有不同的解释。早先 A. A. Сауков (1961)指出：水热溶液一词意味着岩浆期后的溶液。后来的研究证明，在岩浆活动区外，如地台区，有热水广泛分布。水文地质学者证实，在火山地区现代的水热和大气降雨密切相关。许多作者还认为：许多水热矿床的产生和岩浆活动没有联系。如 A. M. Овчинников 的研究得出结论："许多有用矿床形成在压力水的古震源中心，那里自然状态发生了变化，并聚积了各种化学元素"(Овчинников, 1968,第5页)。

M. Константинов、A. И. Германов、A. A. Сауков 等人记载了铜、铅、锌等金属的所谓低温热液、造成热液和其他矿床的非岩浆起源。当然，所有这些观念都还不能排除岩浆水热矿床存在的可能性，这里我们不涉及这个问题。同时我们认为，两个相邻知识领域(表生过程—水热过程)的相互补充和紧密接触是有益的，必要的。这与其发生学的观念无关。

碳酸水。

根据 A. Л. Ананян 的研究(1963),在哲拉穆克(亚明尼亚)热水中,含有大量的铜、锌、铅、钼等金属元素。根据 B. Г. Ткачук 的研究(1960),东西伯利亚南部的热水富含 Li、Cu、Pb、MO、Rb 等。无疑,这里和表生作用带一样,可以划分出酸性潜育水,中性和弱碱性潜育水(碳酸盐潜育)以及弱潜育(弱还原)和强潜育环境。

作为地球化学环境的基本类型之一的潜育环境,潜育水的概念,我们觉得应该引入水热过程的学说中。

热硫化氢水在地壳中也有广泛分布,见于褶皱带和地台区,主要在富含有机质的岩石,大多为沉积岩类中。硫化氢的产生和脱硫作用相联系。热硫化氢水常和过渡凹陷的石油气构造有关。在地球化学方面这类水可能是极不一样的。但其总特点是:亲铜元素、铁、铀等许多金属含量不高。

无疑,在自然界可能有过渡状态,当水中 H_2S 的含量不足以沉淀所有被溶解了的金属时,根据"抑制原理"(принцип торможения),这些金属的一部分将被沉淀下来,而另一部分则将迁移。

应从成矿能力的观点来研究热潜育水。也就是要查明它是否是含矿溶液。我们觉得这样的推测是完全可能的,即在潜育和硫化氢水中的金属含量之间有很大差别,这种差别构成金属富集的可能性。潜育和硫化氢水的接触处是可能沉淀硫化物而成矿的地球化学垒。

从很粗略的特点看,在褶皱带范围内潜育水和硫化氢水的分布有一定的规律性:在向斜的中央部位,常以火成岩和强变质岩为主,发育热潜育水,在向斜的边缘部位,在过渡的凹陷区,那里广泛分布着沉积岩,未破坏和半破坏的背斜构造,含石油和气体,具有热硫化氢水。

随着构造上升造成了这些带变位的条件；潜育水具有移动性，并转向褶皱带的边缘。在那里遇到了还原硫化氢垒，于是就沉积了黄铁矿及其他硫化物。

产生一个问题：能否通过这种方式产生**硫化物矿床带**，这个带沿着大陆向斜(地槽)延伸至千百公里。记得许多褶皱区都有这种类似的带，例如，在乌拉尔东坡的铜-黄铁矿带和科迪勒拉山脉及安第斯山脉的巨大银矿带(长达3000公里以上)。很清楚，在这个过程中区域断层应该起了巨大的作用。

我们仅限于举例，而没有去考察"表生一水热过程"问题的各个方面。无疑，在其它问题中可能接触到。总之可以预定仅在表生状态中出现的许多现象，在水热区域都得到了充分的发展。

其它一些过程，在表生作用带强烈发展，往下随着深度的增加而逐渐停止。所有这些使我们设想：相邻知识领域的相互渗透可能是表生过程以及水热过程的理论进一步发展的因素之一。

矿床的形成及其周围的次生扩散晕

如第十一、十三章中指出的，后生过程形成一系列的有用矿床。有关这个问题的某些材料列于表34。

但后生过程不仅形成有用的矿床，而且许多矿床的破坏，次生扩散晕的发生(水的或盐的)也与此过程有关。

地球化学垒在疏松沉积物和土壤中建立了次生晕，对于这种晕的形成来说，碱性垒和吸附性垒有特别大的意义。

众所周知，水化学探矿方法在许多情况下，对于发现封闭的矿体有很大价值。可惜，此法的应用局限于存在的含水层和地表水流。在目前无水地段、现有的水化学方法是用不上

矿床	后	生	过	程	
	硫酸的	酸性的	中性碳酸盐的	氯化物-硫酸盐的	无碳酸盐潜育的
工业矿床类型	铜、锌、铅等金属元素的富氧化矿；明矾、硫矿床、石膏	铁矿，镍的硅酸盐矿，残积铝钒土，高岭茫土，稀有元素矿（如稀土元素）	喀斯特溶洞中的磷矿	用以制盐和用于矿泉医疗目的的盐水	蓝铁矿（磷矿，蓝色）的少量积聚
实例	乌拉尔的铜矿（富氧化矿）中亚的盐涸湖；伊朗西南的石膏矿	古巴岛的铁矿；南乌拉尔（奥尔斯克-哈利洛夫沃区及其他区）的镍矿。阿肯色（美国）的铝矾土矿；乌拉尔、乌克兰的高岭	比利时和美国的某些磷矿	塔什干斯坦哈尔达-穆梅等）的盐水和盐矿	白俄罗斯的沼泽

的。

然而，这样的地段在过去可能含有地下水，这些水分在岩石中以各种后生形成物的形式留下了自己的痕跡。分析这些痕跡可能有助于恢复矿床的古水分扩散晕，并据此恢复矿床本身。

分析土壤和岩石的水的、盐酸的、苏打的及其它的提取液能发现这些古水晕。土壤-水化学调查和盐吸法等地球化学找矿的相应方法已在探矿工作的实践中采用（Н. И. Долуханов、П. М. Капланян、Н.Б. Вольфсон、А. Д. Миллер等）。

研究后生过程的方法

野外研究后生过程的变化可在地质测量工作过程中进

决定的矿床的形成

	地球化学垒			
硫酸盐 硫化物	含氧的	还原硫化氢的	碱性的	蒸发性的
硫化物矿床胶结硬化带的富铜矿	铁矿、硫矿床	铀矿，铜砂类型矿床(铜、银、钒、铀、锌等)	喀斯特溶洞中的铁矿和镍的硅酸盐矿	食用盐矿，芒硝及其他盐矿
乌拉尔的黄铜矿，美国西部科翁腊特矿	卡累利等区的湖泊和沼泽的铁矿，普里卡尔帕奇的硫矿	美国西部的铜砂（科洛拉多等地）	乌拉尔的阿拉帕耶夫斯克矿，中乌拉尔的乌法列依型的镍矿	卡腊-博加兹哥耳

行。研究土壤和风化壳的方法已很完好。因此，我们在此仅仅论述深变质亚带的研究。这种研究在很大程度上在于研究岩石中含水层痕跡的特别证据。同时描述经后生过程改变*的上部岩石，然后逐个描述所有后生层，最后描述未变化的底岩。

上面已指出，在同一个含水层范围内有一定的后生层的共生结合。根据土壤剖面和风化壳剖面的类似性，我们建议给这种结合取名为“深变质剖面”，它是研究深变质作用地球化学的基本对象。

后生层次的鉴定，既可以从一般的地质学和岩石学的角度，而更主要地是从专门的地球化学的角度去做。主要注意

* 原文为未改变——译者。

力放在各种不同的活跃成分上，如氢氧化铁、氢氧化锰、二氧化硅、结核等的析出。

必须对深变质作用的全部产物，特别是胶体矿物进行详细的矿物学和地球化学的研究。这种胶体矿物可能含有许多吸附态的金属，为此，胶态提取物的光谱分析有巨大意义。

在一个含水层的范围内，通常发展着各种相互联系的后生过程。这些过程综合起来就形成后生地带性（见第十一十三章）。后生地带性的研究是后生过程地球化学的重要任务。这种研究的例子上面已经列举，在此要特别注意地球化学垒的研究。

另一个方法是相应过程的模拟实验。这种模拟方法原则上是明确的。然而，这方面的工作做得还比较少（Приклонсий和 Окнина,1960；Евсеева,1962 等）。

深变质作用地球化学类型的空间分布可以绘在特殊的图上。这种图与普通地质图明显不同。因为同一深变质过程对于不同年龄的岩石都是有其代表性的。相反，在不同地区的相同年龄的岩石常常具有不同的后生过程，深变质作用类型图可以制成不同比例尺，从 1:5,000,000—1:2,000,000 的略图到 1:100,000 或更大的比例尺图。

这种图可按各个时期、各个层次的沉积物来绘制，也可按地区来绘制，在这种图上表示各种后生过程（潜育的、层间氧化的等）的分布、地球化学垒和有希望的后生矿床地段。

这类图件的理论意义是无可怀疑的，而且还有实际意义。如已经指出的：一系列外生矿床的工业矿体的形成和变质过程是相联系的。这就有可能利用这种图作为预测预报图。

在地球化学探测矿藏时，利用这种图是有发展前途的。

参 考 文 献

Алекин О. А. Основы гидрохимии. Гидрометеоиздат. 1953.

Ананян А. Л. Гидрогеологическая и геотермическая характеристика района курорта Джермук. Автореф. канд. дисс. Тбилиси — Ереван, 1963.

Андреев Ю. К., Годовиков В. Н. Условия проявления щелочнорого-вообманковой минерализации в нижнепермских мергелях Джезказганской впадины. Тр. ИГЕМ, вып. 31 «Асбест как минерал и полезное ископаемое», Изд. АН СССР, 1959.

Антипов-Каратаев И. Н. Вопросы происхождения и географического распространения солонцов СССР. В сб.: «Мелиорация солонцов в СССР». Изд. АН СССР, 1953.

Антипов-Каратаев И. Н., Кадер Г. М. О природе поглощения ионов глинами и почвами. «Коллоидный журнал», 1947, № 2 и 3.

Антипов-Каратаев И. Н., Цюрюпа И. Г. О формах и условиях миграции веществ в почвенном профиле. «Почвоведение», 1961, № 8.

Баас Бекинг, Каплан И. Р. и Мур Д. Пределы колебаний pH и окислительно-восстановительных потенциалов природных сред. В сб.: «Геохимия литогенеза». Изд. иностр. лит., 1963.

Бабинец А. Е. Подземные воды юго-запада Русской платформы. Киев, Изд. АН УССР, 1961.

Багинскас Б. Некоторые данные о содержании подвижных микроэлементов в почвах Литовской ССР. В кн.: «Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине». Тезисы докл. IV Всес. совещ. Киев, изд. УАСХН, 1962.

Бардоши Д., Бод М. Новый метод измерений окислительно-восстановительных свойств осадочных пород. «Геохимия», 1960, № 3.

Батулин С. Г. Испарительная концентрация редких элементов в степях и пустынях. В сб.: «Геохимия степей и пустынь». Географгиз, 1962.

Батулин С. Г. Миграция железа при оглеении в породах нижнего мела юго-восточной Ферганы. В сб.: «Вопросы геохимии», V. Тр. ИГЕМ, вып. 99. Изд. АН СССР, 1963.

Бенеславский С. И. Вторичные процессы — важнейший фактор формирования бокситовых руд. В сб.: «Кора выветривания», вып. 4. Изд. АН СССР, 1962.

Бенеславский С. И. Гидрогеологический режим — важнейший фактор бокситообразования. В сб.: «Кора выветривания», вып. 5. Изд. АН СССР, 1963.

Белякова Е. Е., Резников А. А., Крамаренко Л. Е., Нечаева А. А., Кронидова Т. Ф. Гидрохимический метод поисков рудных месторождений. Госгеолтехиздат, 1962.

Биргштехер Э. Нефтяная микробиология. Гостоптехиздат, 1957.

Богомяков Г. П., Нуднер В. А. Термальные воды Западно-Сибирского артезианского бассейна и их практическое значение. «Разведка и охрана недр», 1963, № 9.

Боровский В. М. О солеобмене между морем и сушей и многолетней динамике почвенных процессов. «Почвоведение, 1961 № 3.

Бродский А. А. Основы гидрохимического метода поисков сульфидных месторождений. «Недра», 1964.

Брусиловский С. А. О миграционных формах элементов в природных водах. «Гидрохимические материалы», т. XXXV. Изд. АН СССР, 1963.

Бугельский Ю. Ю. Миграция рудных компонентов в грунтовых водах районов полиметаллических месторождений, расположенных в различных климатических условиях. Тр. Межведомств., совещ. по гидрогеохимическому методу поисков. Изд. Томского Гос. ун-та, 1962.

Бугельский Ю. Ю. К вопросу о термодинамике гипергенной миграции рудных компонентов. Тезисы докладов науч. техн. совещ. по гидрогеологии и инженерной геол. Секция геохимии. (Ротапринт.) М., 1963.

Бушинский Г. И. О диагенезе в связи с генезисом огнеупорных глин, осадочных железных руд и бокситов. Изв. АН СССР, серия геол., 1956, № 11.

Валяшко М. Г. Геохимия галогенеза. Сб. тр. геол. ф-та МГУ. Изд. МГУ, 1961.

Валяшко М. Г. Геохимические закономерности формирования месторождений калийных солей. Изд. МГУ, 1962.

Веригина К. В. К характеристике процессов оглеения почв. Тр. Почвенного ин-та АН СССР, т. X, 1953.

Веригина К. В. О содержании цинка, меди и кобальта в илистых фракциях дерново-подзолистых почв на покровных суглинках. В кн.: «Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине». Тезисы докл. IV Всес. совещ. Киев, изд. УАСХН, 1962.

Вернадский В. И. История минералов земной коры, т. I, вып. 1. Л., Изд. АН СССР, 1925.

Вернадский В. И. Избранные сочинения, т. I—V, Изд. АН СССР, 1954—1960.

Вернадский В. И., Курбатов С. М. Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги. Изд. ОНТИ, 1937.

Виноградов А. П. Геохимия живого вещества. Изд. АН СССР, 1932.

Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах. Изд. АН СССР, 1958.

Виноградов А. П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. «Геохимия», 1962, № 7.

Виноградов А. П. Биогеохимические провинции и их роль в органической эволюции. «Геохимия», 1963, № 3.

Волкова О. Ю., Германов А. И. Новые данные по биогеохимии гипергенной миграции химических элементов. «Вопросы геохимии». V. Тр. ИГЕМ, вып. 98. Изд. АН СССР, 1963.

Вольфсон Ф. И. Проблемы изучения гидротермальных месторождений. Госгеолтехиздат, 1962.

Вопросы геохимии подземных вод. «Недра», 1964.

Ганеев И. Г. О возможности переноса веществ в форме сложных комплексных соединений. «Геохимия», 1962, № 10.

Гаррелс Р. Минеральные равновесия. Изд. иностр. лит., 1962.

Гвоздецкий Н. А. Карст. Географгиз. 1954.

Гедройц К. К. Учение о поглотительной способности почв. Сельхозгиз, 1933.

Гейслер А. Н. К вопросу об окраске пестроцветных отложений. Зап. Всес. минералог. об-ва, ч. 78, вып. 2. Изд. АН СССР, 1949.

Генкин А. Д. О разъедании кварца в сульфидных жилах. Зап. Всес. минералог. об-ва, вып. 4 Изд. АН СССР, 1954.

Геохимия литогенеза. Сб. статей. Перевод с англ., под ред. А. Б. Ронова, Изд. иностр. лит., 1963.

Германов А. И. Кислород подземных вод и его геохимическое значение. Изв. АН СССР, серия геол., 1955, № 6.

Германов А. И. Основные черты гидрохимических условий формирования некоторых инфильтрационных месторождений урана. Изв. АН СССР, серия геол., 1960, № 8.

Германов А. И. Роль органического вещества в образовании гидротермальных сульфидных месторождений. Изв. высш. учебных заведений. «Геология и разведка», изд. АН СССР, 1961, № 8.

Германов А. И. Гидродинамические и гидрохимические условия образования некоторых гидротермальных месторождений. Изв. АН СССР, серия геол 1962, № 7.

Германов А. И., Батулин С. Г., Волков Г. А., Лисицин А. К., Серебренников В. С. Некоторые закономерности распределения урана в подземных водах. В кн.: «Ядерное горючее и реакторные металлы». Тр. II Междунар. конф. по мирному использованию атомной энергии. Атомиздат, 1959.

Герман-Русакова Л. Д. Миграция элементов в зоне окисления Блявинского медноколчеданного месторождения на Ю. Урале. Тр. ИГЕМ, вып. 68, изд. АН СССР, 1962.

Гинзбург И. И. Геохимия и геология древней коры выветривания на Урале. Древняя кора выветривания на ультраосновных породах Урала, ч. II. Тр. Ин-та геол. наук, вып. 81, изд. АН СССР, 1947.

Гинзбург И. И. Образование древней коры выветривания на территории СССР, ее минералы и их свойства. В кн.: «Труды Юбилейной сессии, посвященной столетию со дня рождения В. В. Докучаева». Изд. АН СССР, 1949.

Гинзбург И. И. Опыт разработки теоретических основ геохимических методов поисков руд цветных и редких металлов. Госгеолтехиздат, 1957.

Гинзбург И. И. Основные вопросы образования кор выветривания и их значение при поисках минеральных месторождений. «Геология рудных месторождений», 1963, № 5.

Гинзбург И. И. и Витовская И. В. Разъедание кварца в глинах гидрослюдисто-монтмориллонитового состава. В кн.: «Кора выветривания», вып. 2. Изд. АН СССР, 1956.

Гинзбург И. И., Кац А. А., Корин И. З. и др. Древняя кора выветривания на ультраосновных породах Урала, ч. I. Типы и морфология древней коры выветривания». Тр. Ин-та геол. наук, вып. 80, изд. АН СССР, 1946.

Гинзбург И. И. и Рукавишникова И. А. Пеликаниты и опалы Кос-Шоку (Северный Казахстан) и сравнение их с украинскими. В кн.: «Кора выветривания», вып. 1. Изд. АН СССР, 1952.

Глаголева М. А. Формы миграции элементов в речных водах. В сб.: «К познанию диагнеза осадков». Сб. тр. Комиссии по осадочным породам. Изд. АН СССР, 1959.

Голева Г. А. Геохимия подземных вод месторождений полезных ископаемых западных областей Украины. В сб.: «Проблемы геохимии», вып. 1. Изд. Львовского ун-та, 1959.

Глазовская М. А. [и др.]. Геохимия ландшафтов и поиски полезных ископаемых на Южном Урале. Изд. МГУ, 1961.

Гольдшмидт В. М. Сборник статей по геохимии редких элементов. ОНТИ, 1938.

Григорьев С. М. О процессах образования и свойствах горючих ископаемых. Изд. АН СССР, 1954.

Гродзинская К. П. О бактериальном превращении марганца в почве. В кн.: «Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине». Тезисы докладов IV Всес. совещ. Киев, изд. УАСХН, 1962.

Гуревич М. С. Редкие и рассеянные элементы в артезианских водах. Бюлл. ВСЕГЕИ, 1960, № 2.

Гуревич М. С. Роль микроорганизмов в формировании химического состава подземных вод. Тр. Ин-та микробиологии, вып. IX. Изд. АН СССР, 1961.

Гуревич В. И., Павлов А. И. Об энергетических константах природных вод. Тезисы докладов науч.-техн. совещ. по гидрогеол. и инж. геол. Секция геохимии. (Ротапринт.) Москва — Ереван, 1963.

Дегенхардт Х. О геохимическом распределении циркония в литосфере. В сб.: «Геохимия редких элементов». Сб. статей. Изд. иностр. лит., 1959.

Добрицкая Ю. И., Журавлева Е. Г., Орлова Л. П., Ширинская М. Г. Содержание микроэлементов в некоторых почвах Европейской

ласти СССР. В кн.: «Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине». Тезисы докладов IV Всес. совещ. Киев, изд. УАСХН, 1962.

Добровольский В. В. Минералогия и геохимия новообразований из четвертичных отложений центрально-русской лесостепи. Автореф. канд. дисс. М., 1957.

Добровольский В. В. К характеристике гипергенеза четвертичных отложений Северного Казахстана. «Геохимия», 1959, № 2.

Добровольский В. В. Типоморфные зональные проявления гипергенеза и их геохимическое значение. Доклады советских геологов на Межд. геол. конгрессе, XXI сессия, 1960.

Добровольский В. В. О геохимических особенностях и генезисе тонкодисперсной массы четвертичных отложений. Докл. АН СССР, 1962, т. 147, № 2.

Добровольский В. В. Гипергенез четвертичного периода и его географические аспекты. Автореф. докт. дисс.. изд. МГУ, 1964.

Добровольский Г. В. Вопросы теории почвообразования в поймах рек лесной зоны. «Вестн. Моск. ун-та», 1957, № 1.

Евсеева Л. С., Перельман А. И. Геохимия урана в зоне гипергенеза. Атомиздат, 1962.

Егоров В. В. Содовое засоление почв в Южном Синьцзяне (к геохимии соды). «Почвоведение», 1961, № 5.

Журавлева Е. Г. О содержании цинка, меди и кобальта, в некоторых почвах Читинской области. В кн.: «Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине». Тезисы докладов IV Всес. совещ. Киев, изд. УАСХН, 1962.

Зайцев И. К., Толстихин Н. И. Основные черты гидрогеологии СССР. В сб.: «Проблемы гидрогеологии». Госгеолтехиздат, 1960.

Зеленова О. И. Эпигенетическое перераспределение железа в красноцветных породах гор Кульджуктау. В сб.: «Вопросы геохимии», V. Тр. ИГЕМ, вып. 99.. Изд. АН СССР, 1963.

Зульфугарлы Д. И. Распространение микроэлементов в каустобиолитах, организмах, осадочных породах и пластовых водах. Баку. изд. Азерб. Гос. ун-та, 1960.

Иванов М. В. Роль микроорганизмов в образовании и разрушении месторождений серы. Тр. Ин-та микробиологии, вып. IX. Изд. АН СССР, 1961.

Каледа Г. А. Некоторые замечания к вопросу об эпигенезе осадочных пород. Тр. МГРИ, т. XXXIII, 1958.

Капланян П. М. Опыт применения почвенно-гидрохимической съемки на базальтах. Изв. АН АрмССР, 1962, т. XV. № 4.

Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. Госхимиздат, 1953.

Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л. Таблицы некоторых термодинамических свойств различных веществ. Госхимиздат, 1961.

Карякин Л. И. и Ремезов И. Н. Алунитовые стяжения из песков Часов-Ярского месторождения (Донбасс). В сб.: «Вопросы минералогии осадочных образований», кн. 3 и 4. Изд. Львовского Гос. ун-та, 1956.

Карцев А. А. Гидрогеология нефтяных и газовых месторождений. Гостоптехиздат, 1963.

Кассин И. Г. Гидродинамическая зональность глубоких водоносных горизонтов Восточно-Предкавказского артезианского бассейна. Докл. АН СССР, 1962, т. 144, № 5.

Кауричев И. С., Кулаков Е. В., Ноздрунова Е. М. К вопросу об образовании и миграции железоорганических соединений в почвах. «Почвоведение», 1958, № 12.

Келлер В. Д. Основы химического выветривания. В сб.: «Геохимия литогенеза». Изд. иностр. лит., 1963.

Ковалевский А. Л. О биогенной аккумуляции химических элементов в почвах. Изв. Сиб. отд. АН СССР, 1962, № 9.

Ковальчук А. И., Соколова Л. П., Гильмияров А. Я., Сродных Э. М. Железистые воды восточного склона Среднего Урала как поисковый признак на месторождения железа, огнеупорных глин и бокситов алапаевского

типа. Тезисы докладов науч.-техн. совещ. по гидрогеол. и инженерной геол. Секция геохимии. (Ротапринт.) М., 1963.

Ковда В. А. Происхождение и режим засоленных почв. Изд. АН СССР, 1946.

Ковда В. А., Якушевская И. В., Тюрюканов А. Н. Микроэлементы в почвах СССР. Изд. МГУ, 1959.

Козлов В. П., Гладышев Г. А. Опыт применения геохимического каротажа в Бахмутской котловине. В кн.: «Геохимические методы поисков нефтяных и газовых месторождений». Изд. АН СССР, 1960.

Константинов М. М. Происхождение стратифицированных месторождений свинца и цинка. Изд. АН СССР, 1963.

Копелиович А. В. Процессы эпигенеза на примере песчаных пород древних толщ Приднестровья. Автореф. канд. дисс. (МГУ), 1962.

Кора выветривания, вып. I—V. Изд. АН СССР, 1952—1963.

Коржинский Д. С. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. Изд. АН СССР, 1957.

Коржинский Д. С. Теория процессов минералообразования. Изд. АН СССР, 1962

Котюков И. Физическая химия, т. I, Изд. Томского гос. ун-та, 1933.

Крамаренко Л. Е., Призренова И. И. Денитрифицирующие-окисляющие бактерии в сульфидных месторождениях и метод их выявления при поисковых работах. Тр. Всес. науч-иссл. геол. ин-та. Госгеолтехиздат, 1961.

Крамаренко Л. Е., Тебенькова Р. И., Призренова И. И. Тионовые бактерии в подземных водах редкометальных месторождений Джунгаро-Балхашской металлогенической провинции и их поисковое значение. Материалы по региональной и поисковой гидрогеологии. Госгеолтехиздат, 1961.

Крайнов С. Р., Королькова М. Х. О микроэлементах в минеральных водах Малого Кавказа. Тезисы докладов научно-технич. совещ. по гидрогеол. и инженерной геол. Секция геохимии. (Ротапринт.) М., 1963.

Крамбейн В. С. и Гаррелс Р. М. Происхождение и классификация химических осадков в зависимости от pH и окислительно-восстановительных потенциалов. В сб.: «Термодинамика геохимических процессов». Изд. иностр. лит., 1960.

Краускопф К. Осадочные месторождения редких металлов. В сб.: «Проблемы рудных месторождений». Изд. иностр. лит., 1958.

Краускопф К. Разделение марганца и железа в осадочном процессе. В сб.: «Геохимия литогенеза». Изд. иностр. лит., 1963.

Краускопф К. Факторы, контролирующие концентрацию тринадцати редких металлов в морских водах. В сб.: «Геохимия литогенеза». Изд. иностр. лит., 1963.

Красников Б. И. Рациональные поиски рудных месторождений. Госгеолтехиздат, 1959.

Крицук И. Н. О роли сорбции в формировании элювиально-делювиальных ореолов рассеяния. Зап. Ленингр. гор. ин-та, т. XLV, вып. 2, 1963.

Кропачев А. М. Коэффициенты накопления как показатели миграционной способности химических элементов в зоне выветривания. Уч. зап. Пермского ун-та, 1959, т. 14.

Куземкина Е. Н. О некоторых вторичных процессах в мезозойских бокситах северо-западного Тургая». В сб.: «Кора выветривания», № 4. Изд. АН СССР, 1962.

Кузнецов С. И. Биогеохимия серы. Изв. АН СССР, серия биол., 1963, № 5.

Кузнецов С. И., Иванов М. В., Ляликова Н. Н. Введение в геологическую микробиологию. Изд. АН СССР, 1962.

Латимер В. М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. Изд. иностр. лит., 1954.

Лебедев В. И. Основы энергетического анализа геохимических процессов. Изд. ЛГУ, 1957.

Левченко В. М. К вопросу о содообразовании в подземных водах. В сб.: «Гидрохимические материалы». Изд. АН СССР, т. XXXI, 1961.
Летников Ф. А. Химическое сродство и возможность его применения в геохимии. Вест. АН КазССР, 1963, № 12.
Летников Ф. А. Изобарно-изотермические потенциалы образования минералов и их применение в геохимии. Автореф. канд. дисс., Алма-Ата, 1964.
Лисицин А. К. К характеристике среды в ги гидрогеохимических исследованиях. «Геохимия», 1963, № 2.
Лисицин А. К. О формах нахождения урана в подземных водах и условиях его осаждения в виде UO_2. «Геохимия», 1962, № 9.
Лукашев К. И. Геохимические процессы миграции и концентрации элементов в биосфере. Минск, изд. АН БССР, 1957.
Лукашев К. И. Основы литологии и геохимии коры выветривания. Минск, изд. АН БССР, 1958.
Лукашев К. И. Очерки по геохимии гипергенеза. Минск, изд. АН БССР, 1963.
Макаренко Ф. А. Некоторые общие вопросы учения о зональности подземных вод. Тр. Лаборатории гидрогеол. проблем им. Саваренского, т. 16. Изд. АН СССР, 1958.
Македонов А. В. Некоторые закономерности географического распространения конкреций в осадках и почвах. Изв. АН СССР, серия геол., 1957, № 4.
Максимович Г. А. Химическая география вод суши. Географгиз, 1955.
Мануилова Н. С. К некоторым вопросам, касающимся генезиса медистых песчаников Джезказгана. Зап. Всесоюзн. минералогич. об-ва, вторая серия, ч. 83, вып. 4, 1954.
Маринов Н. А., Попов В. Н. Гидрогеология Монгольской Народной Республики. Госгеолтехиздат. 1963.
Мессинева М. А. Геологическая деятельность бактерий и ее влияние на геохимические процессы. Тр. Ин-та микробиологии, вып. IX. Изд. АН СССР, 1961.
Методы изучения осадочных пород, т. I и II. Госгеолтехиздат, 1957.
Мехтиева В. Л. Распространение микроорганизмов в современных и древних глинисто-алевритовых осадках. Тр. Ин-та микробиологии, вып. IX. Изд. АН СССР, 1961.
Михайлов А. С. Поведение молибдена в окислительной зоне и геохимические поиски молибденовых месторождений. Автореф. канд. дисс. (Томск. Политехн. ин-т), 1963.
Наркелюн Л. Ф. Геология и оруденение Джезказганского месторождения (на примере рудного участка Покро). Тр. ИГЕМ, вып. 87. Изд. АН СССР, 1963
Овчинников А. М. Общая гидрогеология. Госгеолтехиздат, 1955.
Овчинников А. М. Гидрогеологические условия гидротермальных процессов. БМОИП, серия геол., т. XXXII, 1957.
Овчинников А. М. Значение гидрогеохимии и палеогидрогеологии при поисках месторождений полезных ископаемых. Тр. Межвед. совещ. по гидрохимическому методу поисков рудных м-ний. Изд. Томского гос. ун-та, 1962.
Овчинников А. М. Гидрогеологическое районирование как основа правильного развития гидрогеохимических методов поисков месторождений полезных ископаемых. Тезисы докладов науч.-техн. совещ. по гидрогеол. и инженерной геол. Секция геохимии. (Ротапринт.) 1963.
Овчинников А. М. Минеральные воды. Госгеолтехиздат, 1963.
Олейников А. Н. О роли живого вещества в эволюции атмосферы земли. Тр. V и VI сессий Всес. палеонтол. об-ва. В кн.: «Значение биосферы в геологических процессах». Госгеолтехиздат, 1962.
Орфаниди К. Ф. Гидрохимическая зональность артезианских вод и ее связь с палеоклиматическими условиями. Докл. АН СССР, 1962, т. 144, № 5.
Основные черты геохимии урана. Изд. АН СССР, 1963.
Парфенова Е. И. и Ярилова Е. А. Минералогические исследования в почвоведении. Изд. АН СССР, 1962.

Пейве Я. В. Биохимия почв. Сельхозгиз, 1961.
Перельман А. И. Опыт энергетической характеристики некоторых реакций химического выветривания. Автореф. канд. дисс. (МГУ), 1941.
Перельман А. И. Опыт применения методов термохимии к изучению почв. «Почвоведение», 1947, № 5.
Перельман А. И. Катагенез. Изв. АН СССР, серия геол., 1959_1, № 8.
Перельман А. И. Некоторые вопросы геохимии катагенеза в осадочных месторождениях типа медистых песчаников. Тр. ИГЕМ, вып. 28. Изд. АН СССР, 1959_2.
Перельман А. И. Процессы миграции солей на равнинах восточной Туркмении и Западного Узбекистана в неогене. Тр. ИГЕМ, вып. 25. Изд. АН СССР, 1959_3.
Перельман А. И. Геохимия эпигенетических процессов. Изд. «Высшая школа». 1961_1.
Перельман А. И. Геохимия ландшафта. Географгиз, 1961_2.
Перельман А. И. Размещение геохимических типов коры выветривания и континентальных отложений на территории СССР. В сб.: «Кора выветривания», № 5. Изд. АН СССР, 1963_1.
Перельман А. И. Некоторые особенности водной миграции химических элементов в ландшафте. В сб.: «Вопросы геохимии», № 5. Тр. ИГЕМ, вып. 99. Изд. АН СССР, 1963_2.
Перельман А. И., Батулин С. Г. Миграционные ряды элементов в коре выветривания. В сб.: «Кора выветривания», вып. 4. Изд. АН СССР, 1962.
Перельман А. И., Борисенко Е. Н. Очерки по геохимии меди в зоне гипергенеза. В сб.: «Вопросы геохимии». Тр. ИГЕМ, вып. 70. Изд. АН СССР, 1962.
Петров Н. П. Условия образования одного из серных месторождений в юго-западных отрогах Гиссара. Зап. Узбек. отд. Всес. минерал. об-ва, вып. VIII, 1955.
Покровский В. А. О нижней границе биосферы на территории Европейской части СССР по данным региональных геотермических исследований. Тр. Ин-та микробиологии, вып. IX. Изд. АН СССР, 1961.
Полынов Б. Б. Современные задачи учения о выветривании. Изв. АН СССР, серия геол. 1944, № 2.
Полынов Б. Б. Геохимические ландшафты. В сб.: «Географические работы». Географгиз, 1952.
Полынов Б. Б. О геологической роли организмов. В сб.: «Вопросы географии», № 33. Географгиз, 1953.
Полынов Б. Б. Кора выветривания (1934). В кн.: «Избранные труды». Изд. АН СССР, 1956_1.
Полынов Б. Б. Красноземная кора выветривания и ее почвы (1944). В кн.: «Избранные труды». Изд. АН СССР, 1956_2.
Поляков В. А., Пантелеев А. И., Воробьева И. Н. Исследование роли сорбции в процессе миграции микроэлементов подземных вод. в связи с развитием гидрохимического метода поисков рудных месторождений. Материалы XVII Гидрохим. совещ. (тезисы докладов). Новочеркасск, 1963.
Поликарпочкин В. В. Геохимические поиски рудных месторождений по потокам рассеяния. «Советская геология», 1962, № 4.
Попов И. В. Основы инженерно-геологического грунтоведения. Тр. Гос. треста специального геологического картирования, вып. 9. Госгеолиздат, 1941.
Попов В. И. и Воробьев А. Л. О некоторых минералого-геохимических особенностях пустынно-континентальных формаций. Зап. Узбек. отд. Всес. минерал. об-ва, вып. 8, 1955.
Попов В. И. О разграничении сингенеза, эпигенеза и метаморфизма осадочных пород. Изв. АН УзбССР, серия геол., 1957, № 1.
Попов В. И., Макарова С. Д., Станкевич Ю. В. и Филиппов А. Д. Руководство по определению осадочных фациальных комплексов и методика фациально-палеогеологического картирования. Гостоптехиздат, 1963.

Попов В. М. Явления диагенеза и эпигенеза в медистых песчаниках Донецкого бассейна. *Изв. АН КиргССР, вып. XI, 1954.*

Попов В. М. О некоторых специфических особенностях геологии медистых песчаников Центр. Казахстана. Тр. Ин-та геол. АН КиргССР, вып. 6, 1955.

Приклонский В. А., Окнина Н. А. Диффузионные процессы в глинистых породах и их значение в гидрогеологии и инженерной геологии. В сб.: «Проблемы гидрогеологии». Госгеолтехиздат, 1960.

Пустовалов Л. В. Петрография осадочных пород. Гостоптехиздат, 1940.

Пустовалов Л. В. Вторичные изменения осадочных горных пород и их геологическое значение. В сб.: «О вторичных изменениях осадочных пород». Изд. АН СССР, 1956.

Разумова В. Н. Меловые и третичные формации западной части Центрального и Южного Казахстана. *Тр. Геол. ин-та, вып. 46. Изд.* АН СССР, 1961.

Раковский А. Курс физической химии. Изд. МГУ, 1939.

Рассказов Н. М. Гидрогеохимия и некоторые особенности формирования подземных вод района хребта Кирса (Западные Саяны). Автореф. канд. дисс. Томск, 1963.

Ратеев М. А. Роль климата и тектоники в генезисе глинистых минералов осадочных пород. Тр. комис. по изуч. глин при ОГГН. Изд. АН СССР, 1960.

Родэ А. А. Подзолообразовательный процесс. Изд. АН СССР, 1937.

Родионов Н. В. Карст Европейской части СССР, Урала и Кавказа. Госгеолтехиздат, 1963.

Рожкова Е. В., Щербак О. В., Саакян В. М. Роль сорбции в концентрации цинка в *осадочных горных породах. В сб.: «Минеральное сырье»*, вып. 6. Госгеолтехиздат, 1962.

Рухин Л. Б. Основы литологии. 2-е изд. Гостоптехиздат, 1961.

Рудоносные осадочные формации и рудная зональность артезианских нефтегазоносных бассейнов Средней Азии. «Недра», 1964.

Салаи А. Значение гумуса в геохимическом обогащении урана. Тр. II Междунар. конф. по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958), т. 8, «Геология атомного сырья». Атомиздат, 1959.

Самодуров П. С. Литолого-геохимическая характеристика и палеогеографические условия формирования лёссовых и лёссовидных пород Белоруссии и прилегающих областей. Автореф. докт. дисс. Минск, 1963.

Сапожников Д. Г. К *теории прогноза осадочных рудных месторождений.* Изд. АН СССР, 1961.

Сауков А. А. О причинах ограниченности числа минералов. В сб.: «Вопросы минералогии, геохимии и петрографии». Изд. АН СССР, 1946.

Сауков А. А. Геохимия. Госгеолиздат, 1951.

Сауков А. А. Об эволюции факторов миграции химических элементов. «Природа», 1958, № 2.

Сауков А. А. Несколько замечаний о гидротермальных растворах и гидротермальных месторождениях. В сб.: «Вопросы геохимии». Тр. ИГЕМ, вып. 46. Изд. АН СССР, 1961_2.

Сауков А. А. «Геохимические методы поисков месторождений полезных *ископаемых». Изд. МГУ, 1963.*

Сафронов Н. И. Основы геохимических методов поисков рудных месторождений. ВИТР. Л., 1962—1963. (Ротапринт).

Свешников Г. Б. Электрохимическое растворение сульфидных руд и его роль в образовании водных ореолов рассеяния тяжелых металлов. В сб.: «Геологические результаты прикладной геохимии и геофизики». Госгеолтехиздат, 1960.

Сидоренко А. В. Основные черты минералообразования в пустыне. В сб.: «Вопросы минералогии осадочных образований», кн. 3 и 4. Изд. Львовского гос. ун-та, 1956.

Сидоренко А. В. Известковые накопления (каличе) в пустынях Мексики. Изв. АН СССР, серия геол., 1958, № 1.

Сидоренко А. В. Известковые пустынные коры Египта. Докл. АН СССР, 1959, т. 128, № 4.

Силин-Бекчурин А. И. Условия формирования соленых вод в аридной зоне. В сб.: «Проблемы засоления почв и водных источников». Изд. АН СССР, 1960.

Смирнов А. А. К вопросу о роли подземных вод в формировании, сохранении и разрушении залежей газов преимущественно углеводородного, гелиево-азотного и углекислого состава. В кн.: «Вопросы гидрогеологии и инженерной геологии», № 14. Госгеолтехиздат, 1956.

Смирнов С. И. Геохимия подземных вод в зоне гипергенеза сульфидных месторождений. В сб.: «Проблемы гидрогеологии». Госгеолтехиздат, 1960.

Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений. Изд. АН СССР, 1955.

Смышляев С. И., Эделева Н. П. Определение растворимости минералов. Изв. высш. учеб. заведений. «Химия и химическая технология», 1962, № 6.

Соколов А. С. Геологические закономерности строения и размещения месторождений самородной серы. Тр. Гос. ин-та горнохим. сырья, вып. 5. Госхимиздат, 1959.

Соколов Д. С. Основные условия развития карста. Госгеолтехиздат, 1962.

Соколов И. А., Соколова Т. А. О зональном типе почв в области многолетней мерзлоты. «Почвоведение», 1962, № 10.

Соловов А. П. Основы теории и практики металлометрических съемок. Алма-Ата, изд. АН КазССР, 1959.

Страхов Н. М. Этапы развития внешних геосфер и осадочного породообразования в истории Земли. Изв. АН СССР, серия геол., 1962, № 12.

Страхов Н. М. Основы теории литогенеза т. I—III. Изд. АН СССР, 1960—1963.

Страхов Н. М. Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. Госгеолтехиздат, 1963.

Сулин В. А. Условия образования, основы классификации и состав природных вод, ч. I, М.—Л., изд. АН СССР, 1948.

Сухарев Г. М., Мирошников М. В. Подземные воды нефтяных и газовых месторождений Кавказа. Гостоптехиздат, 1963.

Татарский В. Б. Раздоломичивание и связанные с ним вопросы. Вест. ЛГУ, 1953, № 1.

Татаринов П. М. Условия образования месторождений рудных и нерудных полезных ископаемых. Госгеолтехиздат, 1963.

Термодинамика геохимических процессов. Сб. статей. Перев. с англ. и нем. под ред. В. В. Щербины. Изд. иностр. лит., 1960.

Ткачук В. Г. Минеральные воды южной части Восточной Сибири, их формирование и перспективы использования. В сб.: «Проблемы гидрогеологии». М., Госгеолтехиздат, 1960.

Тугаринов А. И. О причинах образования рудных провинций. В сб.: «Химия земной коры». т. I. Изд. АН СССР, 1963.

Уклонский А. С. Парагенезис серы и нефти. Ташкент, изд. АН УзбССР, 1940.

Удодов П. А. [и др.]. Опыт гидрогеохимических исследований в Сибири. Изд. «Высшая школа», 1962.

Ферсман А. Е. Исследования в области магнезиальных силикатов. Изд. Российской Акад. наук, 1913.

Ферсман А. Е. Геохимия России. Изд. Российской Акад. наук, 1922.

Ферсман А. Е. Геохимические проблемы серных бугров в пустыне Кара-Кумы. В сб.: «Серная проблема в Туркменистане». Изд. АН СССР, 1926.

Ферсман А. Е. Геохимия. Изд. ОНТИ, т. I, 1933; т. II, 1934; т. III, 1937; т. IV, 1939.

Фридланд В. М. О роли выветривания в создании почвенного профиля и о разделении почвенной массы. «Почвоведение», 1955, № 12.

Фролов Н. М. О температурной зональности подземной гидросферы. Тезисы докладов науч.-техн. совещ. по гидрогеол. и инженер. геологии. Секция минеральных, термальных и промышленных вод. (Ротапринт). Москва — Ереван, 1963.

Ходьков А. Е. Особенности образования коры выветривания галогенных формаций. Вестн. ЛГУ. № 6, вып. 1, серия геол. и географии, 1963.

Холодов В. Н. [и др.]. Об эпигенетической зональности уранового оруденения в нефтеносных карбонатных породах. Изв. АН СССР, серия геол., 1961, № 11.

Чухров Ф. В. Зона окисления сульфидных месторождений Центрального Казахстана. Изд. АН СССР 1950.

Чухров Ф. В. Коллоиды в земной коре. Изд. АН СССР, 1955.

Чжан Шен. Содержание и миграция бора, йода, ванадия, хрома, марганца, кобальта, никеля, меди и цинка в некоторых почвах, растениях и природных водах степного ландшафта СССР и КНР. Автореф. канд. дисс. М., 1962.

Шварцев С. Л. Некоторые результаты гидрогеохимических исследований в условиях многолетней мерзлоты. Геология рудных месторождений, 1963, № 2.

Шведас А. Изучение факторов, определяющих содержание и подвижность меди в почвах Литовской ССР. В кн.: «Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине». Тезисы докладов IV Всес. совещ. Киев, изд. УАСХН, 1962.

Щербаков А. В. Геохимические критерии окислительно-восстановительных обстановок в подземной гидросфере. «Советская геология», 1956, № 56.

Щербаков А. В. Роль экзогенного метаморфизма в формировании природных газов литосферы и подземной гидросферы. В сб.: «Вопросы гидрогеологии и инженерной геологии», № 16. Госгеолтехиздат, 1959.

Щербаков А. В. Основные палеогидрогеохимические черты Большого Донбасса. В сб.: «Геохимия подземных вод некоторых районов Европейской части СССР». Изд. АН СССР, 1963.

Щербина В. В. Геохимия. Изд. АН СССР, 1939.

Щербина В. В. К геохимии зоны окисления рудных месторождений. «Советская геология», 1955, № 43.

Щербина В. В. Способы выяснения форм переноса химических элементов в геохимических процессах. «Геохимия», 1962, № 11.

Щербина В. В. Поведение некоторых редких и рассеянных элементов в зоне гипергенеза. «Советская геология», 1962, № 6.

Щербина В. В. Химия процессов минералообразования в осадочных породах. В кн.: «Вопросы минералогии осадочных образований». Кн. 3 и 4. Изд. Львовского гос. ун-та, 1956.

Щербина В. В. Поведение урана и тория в условиях сульфатно-карбонатной и фосфатной сред зоны гипергенеза. «Геохимия», 1957, № 6.

Щербина В. В., Игнатова Л. И. Новые данные по геохимии меди в зоне гипергенеза. Зап. Всес. минерал. об-ва, серия 2, ч. 84, вып. 3, 1955.

Щербина В. Н. Глауберит, глауберитовые породы и их кора выветривания. Фрунзе, изд. АН Кирг. ССР, 1952.

Юркевич И. А. Исследования по методике фациально-геохимического изучения осадочных пород. Изд. АН СССР, 1958.

Ярилова Е. А. Исследования в области миграции марганца в почвах. Тр. Почв. ин-та АН СССР, т. XXIV, 1940.

Bassett H. Silicification of rocks by surface waters. Amer. J. Sci., 1954, vol. 252, No. 12.

Clay and Clay Minerals. L. —N. Y.—P., 1960

Leith and Mead. Metamorphick Geology. New York, 1915

Mason B. Prinsiples of geochemistry New York, 1958

Mohr E. and Baren F. A. Tropical soils. London—New York, 1954.

Pallman H. Die Bodentypen der Schweiz. Mitt. Geb. Lebensmitteluntersuch und Hyg., Bd XXIV, Bern, 1933.

Prescott I. A. and Pendleton R. L. Laterite and lateritic soils. London, 1952.

Rancama K. and Sahama T. W. Geochemistry. Third edition, Chicago, 1955.

Van Hise. Treatise on metamorphism. Washington, 1904.